

I. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten;
von G. Hagen.

(Aus den Denkschriften der K. Acad. zu Berlin für 1845.)

Die freie Oberfläche der Flüssigkeiten zeigt sowohl im Zustande der Ruhe, als der Bewegung manche *eigenthümliche Erscheinungen*, welche andere Verhältnisse andeuten, als im Innern der Flüssigkeit stattfinden.

Leichte Körper werden, wenn sie nicht benetzt sind, von der Oberfläche getragen, ohne sie zu durchbrechen und ohne in die Flüssigkeit selbst einzutauchen: sie veranlassen nur ein Durchbiegen der Oberfläche, und in gleicher Weise krümmt sich diese abwärts, sobald sie von irgend einem Körper begränzt wird, den sie nicht benetzt. Wenn dagegen der schwimmende Körper oder die Wand des Gefäßes benetzt ist, so erhebt sich die Flüssigkeit daneben über das allgemeine Niveau, und bildet einen aufwärts gekehrten Rand.

Diese auf- und abwärts gekehrten Ränder veranlassen ein sehr auffallendes gegenseitiges Anziehen und Abstoßen leichter schwimmender Körper: gleichartige Ränder ziehen sich an, ungleichartige stoßen sich ab. Wenn man ein Stückchen Holz an dem einen Ende mit *Semen lycopodii* einreibt, um die Benetzung zu verhindern, und es auf Wasser schwimmen läßt, so wird es von einem benetzten Stäbchen, welches man gleichfalls in das Wasser taucht, auf der einen Seite angezogen, auf der andern abgestoßen: aber dieses Stäbchen äußert sogleich eine gerade entgegengesetzte Einwirkung auf die beiden Enden des schwimmenden Körpers, wenn man es tiefer eintaucht, so daß ein abwärts gekehrter Rand sich um dasselbe bildet.

Kleine Quantitäten Flüssigkeit, die auf nicht benetzten Flächen ruhen, hören ganz auf, sich als Flüssigkeiten zu zeigen: ein Quecksilber-Tröpfchen, das auf Holz oder auf Glas liegt, wird durch die Spannung der umgebenden Oberfläche nahe zu einer Kugel zusammengezogen. Die einzelnen Theilchen desselben nehmen nicht mehr die Lage an, welche dem hydrostatischen Gleichgewichte entspricht, und die ganze Masse ist sogar weniger beweglich, als eine gleich große feste Kugel.

Die Oberfläche des Wassers zeigt sich zuweilen auch ganz frei und getrennt von der inneren Masse. Dieses geschieht, wenn aus der Flüssigkeit Luft emporsteigt. Die Flüssigkeit selbst weicht vor der viel leichteren Luft zurück, aber die festere Oberfläche widersteht einem geringen Drucke, ohne sich zu trennen, und schwillt zu einer Blase auf. Sie erscheint alsdann als eine feste elastische Lamelle, deren Gestalt man durch äußere Eindrücke willkürlich verändern kann.

Eine andere Eigenthümlichkeit der Oberfläche betrifft einen gewissen Mangel an Beweglichkeit. Bei regelmäßiger Strömung des Wassers bemerkt man, daß die Oberfläche nicht vollständig an der Bewegung der darunter befindlichen Masse Theil nimmt, und langsamer als diese sich fortbewegt. Im Innern des Wassers verändert sich die Geschwindigkeit nach einem ganz anderen Gesetze, sie wird nämlich in größerer Tiefe kleiner, und dicht über dem Boden ist sie am geringsten. Man muß daher annehmen, daß die Verzögerung der oberen Schichten von der minderen Beweglichkeit der Oberfläche herrührt. Die meisten genaueren Geschwindigkeitsmessungen in Flüssen und selbst in Strömen zeigen diese Erscheinung; besonders deutlich bemerkt man sie aber in kleinen Kanälen, die mit Glaswänden eingefast sind. Wenn man nämlich einen mit dicker Tusche gefüllten Pinsel mit der Oberfläche momentan in Berührung bringt, so senkt sich die Tusche in Form eines schwarzen Streifen langsam herab. Bewegten sich die Schichten in verschiedener Tiefe mit gleicher Geschwindig-

keit, so würde dieser Streifen im fließenden Wasser zwar vorrücken, aber seine lothrechte Stellung behalten: an seiner Neigung erkennt man daher die Zunahme oder Abnahme der Geschwindigkeit in den verschiedenen Schichten. Die Erscheinung ist diese, daß der Streifen anfangs oder in seinem oberen Theile sich stark nach vorn hinzieht, und alsdann in entgegengesetzter Richtung sich rückwärts wendet. Die größte Geschwindigkeit findet also in einiger Tiefe unter der Oberfläche statt.

Endlich erwähne ich noch der sehr auffallenden Bewegungen, welche bei der Bildung und beim Zusammenfließen einzelner Tropfen eintreten; sie zeigen sehr deutlich, daß nicht nur die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse sich in's Gleichgewicht setzt, sondern daß die Darstellung des Gleichgewichts in der Oberfläche noch von besonderen Bedingungen abhängig ist, welche bei kleineren Massen einen überwiegenden Einfluß äußern.

Die erwähnten Erscheinungen lassen vermuthen, daß die Oberfläche eine festere Decke sey, deren dicht zusammengedrückte Theilchen, wenn sie auch noch immer leicht trennbar und verschiebbar sind, dennoch einen viel stärkeren Zusammenhang haben, als die Theilchen im Innern der Flüssigkeit.

Die Gestalt der Oberfläche der Flüssigkeiten im Zustande der Ruhe führt gewissermaßen schon zur Erklärung dieser Erscheinungen, so wie zur Auffindung der mechanischen Gesetze, von denen sie abhängen. Diese Gestalt läßt sich durch verschiedenartige Messungen sehr sicher untersuchen, und wenn man die einschließenden Wände nahe zusammenbringt, so stellt sich nicht nur der erwähnte gekrümmte Rand dar, sondern die ganze Oberfläche hebt oder senkt sich sehr bedeutend über oder unter den allgemeinen Horizont. Diese besondere Modification der Erscheinung nennt man die *Capillarerscheinung*. Sie ist vielfach der Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen, und selbst die größten Mathematiker, wie Laplace, Gaufs und Poisson, haben sich ausführlich damit beschäftigt.

Nichts desto weniger darf man den Gegenstand noch nicht als vollständig erschöpft ansehen, denn eines Theils zeigt diejenige Flüssigkeit, welche man vorzugsweise bei den Beobachtungen benutzt hat, nämlich das Wasser, eine so auffallende Verschiedenheit in den Resultaten, daß die aufgefundenen allgemeinen Gesetze bisher kaum eine sichere Bestätigung in den Messungen gefunden haben. Poisson zeigt freilich, daß zwei von den Beobachtungen, die Gay-Lussac an verschiedenen Röhren anstellte, mit einer kaum zu erwartenden Schärfe unter sich übereinstimmten, indem der Werth der Constante, der aus der einen Messung hergeleitet wurde, die Erhebung des Wasserspiegels in der anderen Röhre bis auf den fünftausendsten Theil ihrer Gröfse richtig darstellte. Laplace meint dagegen, daß die Beobachtungen im Allgemeinen sehr verschieden ausfallen, und daß bei gleichem Röhrendurchmesser und gleicher Flüssigkeit die Erhebung zuweilen noch ein Mal so groß, als in anderen Fällen gefunden sey. Der Mangel an Uebereinstimmung stellt sich, nach Brewster's Mittheilung, aber noch auffallender heraus; denn die zehn Angaben des Werthes der Constante, die er zusammenstellt ¹⁾, und welche größtentheils von berühmten Physikern herrühren, variiren zwischen 2,1 und 5,3, und der wahrscheinliche Fehler des einzelnen Resultates, dem doch gewifs jedesmal mehrere Beobachtungen zum Grunde liegen, ist dem vierten Theile seines Werthes gleich, während die Unsicherheit der einzelnen Messung, selbst unter ungünstigen Umständen, kaum den zehnten Theil zu erreichen pflegt.

Demnächst aber schien es mir, daß auch in theoretischer Beziehung eine Vereinfachung der Methode sehr wünschenswerth sey. Die Aufgabe ist in der letzten Zeit mehr aus dem mathematischen, als aus dem physikalischen Gesichtspunkte aufgefaßt worden. Wie wichtig die Untersuchungen der benannten Männer in jener Beziehung auch sind, so ist dadurch für die nähere Kenntniß der Erscheinung doch nur wenig gewonnen. Die ungleich einfacheren

1) *Edinburgh Encyclopaedia*, Vol. V, 1830. *Capillary attraction*.

Betrachtungen, von denen Segner und Thomas Young ausgingen, scheinen sogar viel fruchtbarer und mehr geeignet zu seyn, den Gegenstand aufzuklären und seinen Zusammenhang mit anderen Erscheinungen zu zeigen. Laplace rath den Mathematikern, sich mit diesen Untersuchungen zu beschäftigen, weil sie darin vielfache Gelegenheit zur Vervollkommnung der Analysis finden würden, und Gauß äußert, nachdem er die Bedingungsgleichung der Capillarerscheinung aus den allgemeinen mechanischen Gesetzen entwickelt hat, daß geometrische Betrachtungen viel leichter, als der eingeschlagene analytische Weg, zu demselben Resultate führen.

Bevor ich es versuche einen solchen einfacheren Weg zu bezeichnen, scheint es nöthig, die Resultate, zu welchen man bisher gelangt ist, kurz anzudeuten: doch will ich mich dabei allein auf die Haupterscheinung beschränken, nämlich auf die Erhebung oder Senkung der Oberfläche, woraus in der That die übrigen bisher untersuchten Fälle hervorgehen, ohne daß andere Hypothesen eingeführt werden dürfen.

Nachdem Hawksbee bemerkt hatte, daß die Dicke der Röhrenwand auf die Erhebung der Flüssigkeit im Haarröhrchen ohne Einfluß sey, und Jurin gleichfalls durch Beobachtungen zu dem Schlusse geführt war, daß die Erhebung umgekehrt der lichten Weite der Röhre proportional sey, so versuchte Clairaut die Capillarerscheinung aus allgemeinen mechanischen Gesetzen zu erklären ¹⁾. Er kam zu dem Resultate, daß die Erhebung der Flüssigkeit in der Axe der Röhre von der Anziehung der oberen Wasserschicht herrühre; außerdem aber nahm er noch an, daß auch das untere Ende der Röhre von Einfluß sey. Die Bedingungsgleichung, die er angiebt, ist so unbestimmt, daß sie keine unmittelbare Vergleichung mit der Beobachtung gestattet.

Viel wichtiger sind Segner's Untersuchungen ²⁾; sie

1) *Théorie de la figure de la terre. Paris 1743. Chap. X,*

2) *De figuris superficierum fluidarum, in den Commentariis societatis scientiarum Gottingensis, Tom. I, für 1751.*

beziehen sich nicht sowohl auf die Erhebung der Flüssigkeiten in Röhren, als vielmehr auf ihre gekrümmte Oberfläche, namentlich in Tropfen, die entweder an einem Stabe hängen, oder auf einer nicht benetzten Ebene liegen. Mit vielem Scharfsinne entwickelt Segner die Gröfse der Pressungen, die an den verschiedenen Stellen der Oberfläche stattfinden müssen, damit dem hydrostatischen Drucke überall durch eine gleiche und entgegengesetzte Kraft das Gleichgewicht gehalten werde. Er zeigt, dafs diese letzte Kraft nicht die allgemeine Anziehung oder die Schwere seyn könne, da sie für jede wahrnehmbare Entfernung verschwindet, und sich nur in den kleinsten Entfernungen, also bei unmittelbarer Berührung äufsert. Sie sey daher nichts anderes, als die Cohäsion oder Festigkeit: der Festigkeit eines Seiles vergleichbar. Geometrische Betrachtungen, auf diese Voraussetzung gegründet, führen ihn schon zu dem Resultate, dafs die Erhebung der Oberfläche an jeder Stelle umgekehrt dem Krümmungshalbmesser proportional seyn müsse. Er irrte freilich, indem er der Krümmung im horizontalen Querschnitt einen anderen Einflufs, als derjenigen im verticalen beimaß: woher die Gleichungen, die er findet, keine allgemeine Gültigkeit haben können. Er stellt zugleich in besonderen Tabellen die Resultate der Reihenentwicklungen zusammen, zu welchen die Integration ihn führte: auch theilt er eine grofse Anzahl Messungen mit, die er mit den Resultaten der Rechnung vergleicht.

Thomas Young legte gegen den Schluß des Jahres 1804 der Royal Society die Hauptresultate seiner Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten vor ¹⁾: er versprach den Gegenstand ausführlich in einem besonderen Werke zu behandeln, doch ist ein solches wohl nicht erschienen, wenigstens habe ich dasselbe nirgend erwähnt gefunden. Die Zusätze, welche Young einige Jahre später bekannt gemacht hat ²⁾, beziehen sich vorzugsweise auf

1) *An Essay on the Cohesion of Fluids. Philosophical Transactions* 1805.

2) *Course of Lectures of natural Philosophy, Vol. II, 1807, Sect. X.*

Laplace's Arbeit, und sind für den Gegenstand selbst nicht so wichtig. Der erste Aufsatz ist aber so bedeutend, und enthält die Theorie der Capillarerscheinungen so vollständig, daß in physikalischer Beziehung seitdem nur wenig Neues hinzugekommen ist.

Young nimmt an, daß in der Oberfläche der Flüssigkeiten eine gewisse Spannung stattfindet, die in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche gleich groß ist. Das Vorhandenseyn der Spannung weist er durch das Verhalten eines Oeltropfens nach, der auf dem Wasser schwimmt: er sagt aber nicht, wie die Annahme der Gleichmäßigkeit dieser Spannung sich rechtfertigt. Poisson macht daher dieser Theorie den Vorwurf, daß sie auf einer willkürlich angenommenen Hypothese beruhe. Der Vorwurf scheint allerdings gegründet; er trifft aber keineswegs Young allein, denn in allen späteren Untersuchungen wird in ähnlicher Weise die mögliche Verschiedenheit der Dichtigkeit, und sonach der Anziehung oder Spannung in der Oberfläche, auch nicht berücksichtigt. Aus den erwähnten Voraussetzungen leitet Young durch ein einfaches Raisonnement die Hauptbedingungsgleichung her, daß nämlich an jeder Stelle der Oberfläche die Erhebung oder Senkung derselben der Summe zweier Brüche gleich sey, welche dieselbe Constante zum Zähler haben, und deren Nenner der größte und kleinste Krümmungshalbmesser des betrachteten Flächenelementes ist. Mit Benutzung dieser Gleichung werden verschiedene Modificationen der Erscheinung untersucht, und zwar größtentheils dieselben, welche auch Laplace wählte.

Laplace hat in zwei Abhandlungen die Capillarattraction ausführlich behandelt ¹⁾; er setzt eine gegenseitige Anziehung aller Theilchen, sowohl der Flüssigkeit, wie der umgebenden Wände voraus. Das Gesetz dieser Anziehung (*attraction moléculaire*) läßt sich nicht näher nachweisen, man weiß nur,

1) *Sur l'action capillaire: Supplément au X livre de la mécanique céleste* und *Supplément à la théorie de l'action capillaire: in der Mécanique Céleste, Vol. IV. Paris 1805.*

dafs es von der Bedingung abhängig ist, dafs der Wirkungskreis der Anziehung sich auf unmerklich kleine Abstände beschränkt. Durch verschiedene Betrachtungen wird gezeigt, wie in Folge dieser Eigenthümlichkeit der Molecularattraction alle inneren Theile der Flüssigkeit und eben so auch die Röhre selbst keinen Einfluß auf die Erscheinung haben können, und die Ursache derselben allein in der Oberfläche der Flüssigkeit zu suchen sey, welche nach Mafsgabe der Benetzung der Röhrenwand sich neben derselben krümmt. In der Axe der cylindrischen Röhre fällt die Oberfläche, so weit sie ihre Wirksamkeit auf den mittleren Wasserfaden ausübt, mit einer Kugelfläche zusammen, und für diesen Punkt stellt sich am einfachsten die Relation zwischen der Erhebung der Flüssigkeit und der Krümmung heraus. Für jeden anderen Punkt der Oberfläche innerhalb der Röhre ist dagegen die Krümmung in verschiedenen Richtungen auch verschieden. Laplace weist nach, dafs die Anziehung der Oberfläche von doppelter Krümmung gleich sey dem arithmetischen Mittel aus den Anziehungen zweier Kugelflächen, von denen die eine mit dem grössten und die andere mit dem kleinsten Krümmungshalbmesser jener Oberfläche beschrieben ist. Hieraus ergibt sich dieselbe Bedingungs-gleichung für die Oberfläche, welche kurze Zeit vorher Thomas Young gefunden hatte. In derselben Weise, wie Young eine gleichmäfsige Spannung vorausgesetzt hatte, nahm auch Laplace eine gleichmäfsige Attraction in allen Theilen der Oberfläche an, so wie er überhaupt die Oberfläche nur als Theil der Flüssigkeit betrachtete, und für diese eine vollkommene Gleichmäfsigkeit zum Grunde legte. Von den cylindrischen Röhren geht Laplace zur Untersuchung derjenigen Curven über, welche die Oberfläche neben Planscheiben bildet: ausserdem wendet er die aufgefundenen Gesetze auf verschiedene andere Fälle an, und weist ihre Uebereinstimmung mit manchen Erfahrungen nach.

Wenn Laplaces Untersuchungen auch kein neues Licht über die Erscheinung verbreiteten, und im Gegentheil die Einführung der räthselhaften Molecularattraction statt des

klaren Begriffes der Cohäsion oder Festigkeit der Oberfläche sogar die bereits erlangte Einsicht in das Wesen der Erscheinung störte, so werden diese Abhandlungen doch immer ihren hohen Werth behalten, und als Muster gelten können, wie physikalische Erscheinungen durch ihre verschiedenen Modificationen mit dem strengen Calcul zu verfolgen sind.

Gaußs behandelte den Gegenstand unter einem etwas veränderten Gesichtspunkte ¹⁾, er sagt: die von Laplace dargestellte Bedingungsleichung sey an sich zur Bestimmung der Figur der Oberfläche nicht ausreichend; Letztere sey von dem Winkel abhängig, unter welchem sie sich an die Wand der Röhre oder des Gefäßes anschließt. Diese Bedingung müsse daher der Rechnung zum Grunde gelegt, aber nicht später eingeführt werden. Von dem Princip der virtuellen Geschwindigkeit ausgehend, löst Gaußs hiernach die Aufgabe durch die Methoden der Variationsrechnung direct auf, und umgeht dadurch die vielfachen Integrationen zwischen bestimmten Gränzen, welche bei Laplace vorkommen, und welche, wie Gaußs mit Recht bemerkt, leicht mißverstanden werden können. Die Resultate, zu welchen er gelangt, stimmen mit den früheren genau überein, da dieselben Hypothesen zum Grunde gelegt sind. Diese Hypothesen sind die Annahme der Molecularattraction, die nur in unmerklich kleinen Entfernungen wirksam ist, und die Gleichmäßigkeit der Flüssigkeit in ihrer ganzen Ausdehnung mit Einschluss der Oberfläche.

Sehr wichtig ist eine Untersuchung, welche Poisson ungefähr gleichzeitig anstellte, wodurch der Gesichtspunkt wieder demjenigen genähert würde, welchen Segner und Young gewählt hatten. Poisson wies nämlich nach, daß bei Voraussetzung einer gleichen Molecularattraction in den einzelnen körperlichen Elementen der Oberfläche und im Innern der Flüssigkeit, die Capillarerscheinung sich in keiner wahrnehmbaren Gröfse darstellen könne. Man müsse

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrüi*, Sept. 1829, in den *Comm. soc. scient., Gott., Vol. VII.*

also eine starke *Verdichtung* der Oberfläche annehmen, um die beobachtete Erscheinung zu erklären. In einer ausführlichen Abhandlung, worin er den Gegenstand aufs Neue vollständig behandelt ¹⁾, entwickelt Poisson die Bedingungen, welchen genügt werden muß, wenn verschiedene Flüssigkeiten über einander ruhen. Die stark verdichtete Oberfläche, deren Dichtigkeit in normaler Richtung sich sehr schnell verändert, erscheint hiernach als eine große Anzahl über einander liegender Schichten von verschiedenen Flüssigkeiten. Das Resultat der Untersuchung ist mit dem früher gefundenen übereinstimmend, wie dieses auch nicht anders seyn konnte, da Laplace und Gauß keine bestimmte Dichtigkeit der Oberfläche zum Grunde gelegt hatten. Poisson deutet an, daß die Dichtigkeit der Oberfläche in tangentialer Richtung verschieden seyn könne, er betrachtet diese Aenderung aber als so geringfügig, daß in dem Ausdrücke für die tangentiale Attraction alle Glieder außer dem ersten vernachlässigt werden dürfen. Das erste Glied ist indessen constant, und sonach ist auch diese Rechnung auf die Voraussetzung basirt, daß die Attraction in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche unverändert dieselbe sey. Die Untersuchung erstreckt sich demnächst wieder auf vielfache Modificationen der Erscheinung.

Alle vorstehend erwähnten Untersuchungen, mit Ausnahme derjenigen von Clairaut, stimmen darin überein, daß die Ursache der Capillarerscheinungen allein in der Oberfläche zu suchen sey, oder wenigstens, daß deren Wirkung zur Erklärung des Phänomens schon genüge. Der überwiegende Einfluß der Oberfläche begründet sich aber theils dadurch, daß die Wirkungen der inneren Theile der Flüssigkeit sich gegenseitig aufheben, theils aber auch durch die größere Annäherung der einzelnen Theilchen in der Oberfläche, welche eine verstärkte Attraction bedingt.

1) *Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831.*

Die zweite Hypothese, wonach die Attraction nur in unmerklich kleinen Entfernungen wirksam seyn soll, rechtfertigt sich vollständig, so weit sie sich durch Beobachtungen prüfen läßt. Zwei Tropfen Wasser, von denen der eine an einem Stabe hing und der andere auf einer Fläche lag, näherte ich einander mittelst einer Schraubenvorrichtung. Sie zeigten in der geringsten noch wahrnehmbaren Entfernung durchaus keine Einwirkung, und erst als der letzte hindurchfallende Lichtstrahl verschwunden war, und sie sich gewiß bis auf den hundertsten Theil einer Linie genähert hatten, flossen sie zusammen. Man kann also mit Sicherheit annehmen, daß diese Einwirkung sich entweder auf die unmittelbare Berührung beschränkt, oder doch innerhalb derjenigen Gränzen bleibt, für welche der Berührungskreis mit der Curve zusammenfällt.

Wenn endlich noch die dritte Hypothese, daß nämlich die Attraction in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche constant sey, vorläufig ohne weiteren Beweis eingeführt wird, so läßt sich die Beziehung zwischen dem verticalen Abstände irgend eines Punktes in der Oberfläche über oder unter dem allgemeinen Horizonte, und dem größten und kleinsten Krümmungshalbmesser der untersuchten Stelle leicht herleiten.

Zuerst betrachte ich den Fall, daß der ungebogene Rand der Oberfläche sich zur Seite einer Ebene, oder zwischen zwei Ebenen bildet, die jedoch entweder parallel sind, oder wenigstens in einer horizontalen Linie sich schneiden. Alsdann wird jeder verticale Querschnitt, der zugleich die Ebenen rechtwinklig trifft, und überdies von ihrem Ende hinreichend weit entfernt ist, die erzeugende Curve der gekrümmten Fläche darstellen.

Ein beliebiger Punkt *A* in dieser Curve werde von zwei anderen Punkten *B* und *C* derselben Curve, welche von ihm gleich weit entfernt sind, angezogen. Nach den vorstehenden Annahmen sind die Kräfte, welche beide Punkte ausüben, einander gleich, sie heben sich aber nicht auf, weil sie sich nicht genau entgegengesetzt sind. Der Punkt

A wird sonach durch *B* und *C* nach der Diagonale des Parallelogramms, oder wenn die Curve bis zu den gewählten Punkten mit dem Berührungskreise zusammenfällt, *normal* gegen die Curve, und zwar immer nach der concaven Seite gezogen werden. Nach welchem Gesetze aber auch die Anziehung erfolgen mag, so steht die Kraft, womit der Punkt *A* in normaler Richtung gezogen wird, zur Anziehung des Punktes *B* oder *C* in demselben Verhältnisse, wie der Abstand dieser Punkte von *A* sich zum Krümmungshalbmesser des Berührungskreises verhält. Dasselbe gilt für je zwei andere, von *A* gleich weit entfernte Punkte derselben Curve bis zur äußersten Gränze dieser Attraction, und sonach wird der beliebig gewählte Punkt *A* durch die Einwirkung aller einzelnen Punkte in der erzeugenden Curve in normaler Richtung mit einer Kraft angezogen, welche dem Krümmungshalbmesser dieses Punktes der Curve oder ρ umgekehrt proportional ist.

Der Punkt *A* wird indessen auch von den seitwärts gelegenen Punkten der Oberfläche afficirt. Man lege durch seine Normale eine beliebige andere Ebene, die mit der Ebene der erzeugenden Curve irgend einen Winkel φ bildet, so schneidet diese in der Nähe von *A* die Oberfläche in einem elliptischen Bogen, und zwar am Ende von dessen kleiner Axe. Der Krümmungshalbmesser dieses Bogens ist $\rho \sec^2 \varphi$, also wieder ρ proportional. Hiernach gilt für den schrägen Schnitt dasselbe, was für den ersten nachgewiesen wurde, und da man durch Veränderung des Winkels φ alle Punkte der Oberfläche umfassen kann, so weit sie auf *A* Attraction ausüben, so folgt hieraus, daß die ganze Kraft, womit dieser Punkt normal, und zwar nach der concaven Seite hingezogen wird, dem Krümmungshalbmesser der Erzeugungscurve umgekehrt proportional ist.

Dieser Kraft wird das Gleichgewicht gehalten durch den Druck der an *A* hängenden oder darauf lastenden Flüssigkeit. Dieser wirkt wieder normal gegen die Oberfläche, und ist gleich dem Producte aus dem Flächenelemente in die verticale Höhe der drückenden Säule der Flüssigkeit,

wenn das Gewicht der Raumeinheit derselben als Einheit angenommen wird. Bezeichnet man sonach die Erhebung oder Senkung des untersuchten Punktes der Oberfläche über oder unter dem allgemeinen Horizonte mit y , so ergibt sich, übereinstimmend mit den früheren Untersuchungen, für Oberflächen von einfacher Krümmung die Bedingungsgleichung:

$$y = \frac{m}{\rho}.$$

Wenn die Oberfläche *doppelt gekrümmt* ist, so ist die Kraft, womit irgend ein Punkt in ihr durch die Attraction der rings umher liegenden Theilchen in normaler Richtung gezogen wird, gleich der Summe der Kräfte, womit zwei cylindrische Flächen auf ihn wirken, die jene Oberfläche in der Richtung der grössten und kleinsten Krümmung tangiren.

Es sey für einen beliebigen Punkt in der Oberfläche der kleinste Krümmungshalbmesser gleich ρ und der grösste gleich ρ' . Durch die Normale dieses Punktes denke man eine Ebene gelegt, die mit der Ebene, in welcher die Krümmung von ρ' liegt, den Winkel φ bildet. Es läßt sich leicht zeigen, dafs für jedes beliebige φ der gewählte Punkt von allen Punkten der gegebenen Oberfläche, die in diesem Schnitte liegen, in normaler Richtung eben so stark angezogen wird, wie von den entsprechenden Punkten in beiden cylindrischen Flächen. Für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ ist dieses an sich klar, weil in diesen beiden Fällen jedesmal die eine cylindrische Fläche mit der gegebenen zusammenfällt, und die Wirkung der anderen verschwindet.

Man denke ein tangirendes Ellipsoid, das durch Rotation um die grofse Axe gebildet ist, an die Oberfläche so gelegt, dafs die Normale jenes Punktes ihren Mittelpunkt trifft, und die grösste und kleinste Krümmung der Oberfläche mit den Schnitten durch die Hauptaxen des Ellipsoids zusammenfällt. Alsdann wird die halbe grofse Axe des Ellipsoids gleich $\sqrt{\rho\rho'}$ und die halbe kleine Axe gleich ρ seyn. Die unter dem Winkel φ gezogene Ebene schneidet das Ellipsoid in einer Ellipse, deren halbe kleine Axe wieder ρ ist, während ihre halbe grofse Axe

= $\frac{\varrho \sqrt{\varrho \varrho'}}{V(\varrho \varrho' \sin^2 \varphi^2 + \varrho \varrho \cos^2 \varphi^2)}$
 ist. Der Krümmungshalbmesser dieser Ellipse in dem untersuchten Punkte ist daher:

$$= \frac{\varrho \varrho'}{\varrho' \sin^2 \varphi^2 + \varrho \cos^2 \varphi^2}$$

und folglich die Kraft, womit der Punkt normal angezogen wird:

$$= x \frac{\varrho' \sin^2 \varphi^2 + \varrho \cos^2 \varphi^2}{\varrho \varrho'},$$

wobei x die Constante bedeutet, die sich auf den einzelnen Schnitt bezieht.

Derselbe Schnitt trifft auch beide cylindrische Flächen, und bildet dabei gleichfalls elliptische Bögen. In derjenigen Fläche, welche zur großen Axe des Ellipsoids parallel liegt, gehört der Bogen zu einer Ellipse, deren halbe

große Axe $= \frac{\varrho}{\sin \varphi}$ und deren halbe kleine Axe $= \varrho$ ist.

Der Krümmungshalbmesser in der untersuchten Stelle ist daher $\frac{\varrho}{\sin \varphi^2}$, und sonach die Kraft, womit der Punkt normal gezogen wird:

$$= x \frac{\sin \varphi^2}{\varrho}$$

In der anderen cylindrischen Fläche, deren Krümmungshalbmesser im Berührungspunkte gleich ϱ' ist, sind die beiden halben Axen des elliptischen Bogens $\frac{\varrho}{\cos \varphi}$ und ϱ' . Der

Krümmungshalbmesser ist also hier gleich $\frac{\varrho'}{\cos \varphi^2}$ und die Anziehung des Bogens in normaler Richtung:

$$= x \frac{\cos \varphi^2}{\varrho'}$$

Die Anziehung der beiden Bögen ergibt sich also wieder wie früher:

$$= x \frac{\varrho' \sin^2 \varphi^2 + \varrho \cos^2 \varphi^2}{\varrho \varrho'}$$

In sofern nun für jeden beliebigen Schnitt durch die Normale der gewählte Punkt von der doppelt gekrümmten oder

der ellipsoïdischen Oberfläche eben so stark in normaler Richtung gezogen wird, wie von den Punkten in den beiden Berührungsflächen von einfacher Krümmung, so ist auch für alle Schnitte die Gesamtwirkung der ersten derjenigen der beiden letzten gleich. Diese Wirkung hält aber wieder dem Drucke der Flüssigkeit das Gleichgewicht, woher:

$$y = m \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{q'} \right).$$

Diese Bedingungsgleichung läßt sich noch auf anderem Wege darstellen, und zwar scheint dieser unter allen der directeste und einfachste zu seyn. Wenn man nämlich eine gewisse *Spannung* in der Oberfläche annimmt, die man vorläufig als verschieden für verschiedene Stellen ansehen mag, und die Kräfte untersucht, die nach den bekannten Gesetzen des Druckes der Flüssigkeit auf die Oberfläche einwirken, so ergibt sich nicht nur sehr leicht die eben hergeleitete Bedingungsgleichung, sondern es zeigt sich auch, daß die Spannung in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche gleich groß ist, und man erlangt noch den wichtigen Vortheil, daß die Constante m sich unter einem ganz bestimmten Begriffe darstellt.

Es entsteht dabei die Frage, ob man in der Oberfläche der Flüssigkeit eine solche Spannung, wie in einer belasteten, Kette, annehmen darf. Ein wesentlicher Unterschied findet ohne Zweifel in sofern statt, als die Oberfläche der Flüssigkeit keine bestimmte Ausdehnung hat, und sich vielmehr ohne Vermehrung oder Verminderung der Spannung vergrößern und verkleinern läßt, indem andere Theilchen aus dem Inneren in sie hineintreten, oder aber Theilchen aus ihr in die innere Masse zurücksinken. Elasticität darf man sonach der Oberfläche der Flüssigkeit gewiß nicht beilegen. Noch viel weniger kann man dieselbe als einen festen Körper von sehr geringer Dicke ansehen, weil ihre Theilchen sich willkürlich verschieben und durch andere ersetzen lassen, und nachdem sie aus einander gerissen sind, bei eintretender Berührung wieder eben so fest, wie früher, an einander haften.

Wie eigenthümlich indessen das Verhalten der Oberfläche einer Flüssigkeit, besonders während der Bewegung, auch immer seyn mag, so kann man doch bei Untersuchung des *Gleichgewichts* die Kraft, womit die Theilchen an einander haften, oder sich gegenseitig anziehen, in derselben Weise messen, wie dieses bei festen Körpern üblich ist. Die Wirkung dieser Kraft wird sich, so lange das Gleichgewicht besteht, für jeden beliebigen Punkt der Oberfläche und in jeder beliebigen Richtung mit dem Zuge vergleichen lassen, den ein Seil ausübt, welches in derselben Richtung gespannt ist. Die Einführung des Begriffes der Spannung soll daher nicht sowohl die Kraft erklären, als vielmehr das Maafs ihrer Wirkung bezeichnen.

Laplace bemerkt ¹⁾ gewifs sehr richtig, dafs durch ähnliche Voraussetzungen die Capillarerscheinung nicht vollständig erklärt werde, man müsse vielmehr noch eine andere Kraft annehmen, von der die Benetzung der Wand abhängt. Diese letzte Kraft zieht entweder die Oberfläche der Flüssigkeit an der Wand herauf, oder sie läfst sie stumpf dagegen stossen, oder aber wenn sie gleich Null ist, so findet die Berührung beider gar nicht statt. Bei gleicher gegenseitiger Attraction der Theilchen der Oberfläche kann hiernach die Erscheinung ganz verschieden ausfallen: bei vollständiger Benetzung der Wand wird die Flüssigkeit am stärksten heraufgezogen, im entgegengesetzten Falle eben so tief herabgedrückt, und sie kann unter Umständen alle zwischenliegenden Höhen erreichen. Man mufs also den Grad der Benetzung kennen, bevor man aus der gegebenen Cohäsion oder Spannung der Oberfläche die Capillarerscheinung herzuleiten im Stande ist.

Um beide Theile der Erscheinung, nämlich die Benetzung der Wand und die Krümmung der Oberfläche auf ein gemeinschaftliches Princip zurückzuführen, nahm Laplace die *Molecularattraction* an. Der Begriff derselben ist sehr dunkel: aus ihren Wirkungen schliesst man ganz sicher auf ihr

Da-

1) *Supplément à la théorie de l'action capillaire, p. 71.*

Daseyn, aber weiter weifs man nichts Positives von ihr. In dem geringsten, noch wahrnehmbaren Abstände giebt sie sich nicht mehr zu erkennen, und das Gesetz ihrer Wirksamkeit ist ganz unbekannt. Den analytischen Untersuchungen liegt in Betreff ihrer nur die Bedingung zum Grunde, dafs die Wirkung sich auf unendlich kleine Abstände beschränkt ¹⁾. Poisson erklärt sie etwas näher ²⁾ und bezeichnet ihre Abhängigkeit von der Wärme; aber auch hierdurch wird die Erscheinung der verschiedenartigen Benetzung nicht aufgeklärt. Wenn man z. B. ein Stückchen Messingblech in die Mitte einer Form stellt, nachdem man dasselbe auf beiden Seiten möglichst gereinigt und die eine Seite mit Salmiak eingerieben hat, so benetzt das eingegossene geschmolzene Zinn nur diese Seite, und krümmt sich hier aufwärts, während an der anderen Seite die Benetzung nicht stattfindet, und der Rand abwärts gekehrt ist. Alle Umstände, welche die vorstehenden Erklärungen berühren, sind auf beiden Seiten dieselben. Die Verschiedenheit der Erscheinung ist daher durch das zum Grunde gelegte Gesetz für die Molecularattraction nicht aufgeklärt. Man kann freilich sagen, dafs die unmittelbare Berührung der Metalltheilchen nur erfolgt, wenn die Oxydation verhindert wird, aber um den Grad der Benetzung oder die Gröfse des Winkels a priori zu bestimmen, unter welchem eine gegebene Flüssigkeit an eine gegebene Wand sich anschliesst, gehört ohne

1) Laplace bezeichnet dieses Gesetz durch die Worte: *Cette attraction n'est sensible qu'à des distances insensibles.*

2) *Nouvelle théorie de l'action capillaire, p. 267. — Toutes les parties de la matière sont soumises à deux sortes d'actions mutuelles. L'une de ces forces est attractive . . . et produit la pesanteur universelle et tous les phénomènes qui sont du ressort de la mécanique céleste. L'autre est en partie attractive et en partie répulsive: elle dépend de la nature des molécules et de leur quantité de calorique. On attribue la partie attractive à la matière pondérable et la partie répulsive au calorique; et en effet celle-ci change d'intensité quoique le poids des molécules n'est pas changé. L'excès de l'une sur l'autre est ce qu'on appelle proprement force moléculaire.*

Zweifel eine viel genauere Kenntniß der Gesetze dieser Kraft. Dieß eingeführte Gesetz bezeichnet für den Zustand des Gleichgewichts, wie es scheint, nichts anderes, als die Cohäsion oder Spannung eines festen Körpers: es gestattet wenigstens keine anderen Folgerungen, als diejenigen, zu welchen man unter Voraussetzung der Spannung gleichfalls gelangt, und man hat im letzten Falle den großen Vortheil, daß man nur bekannte und klare Begriffe einführen darf.

Ich muß indessen darauf aufmerksam machen, daß die Spannung in einem Seile oder einer biegsamen festen Fläche einen auffallenden Unterschied gegen die Spannung der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt. In jener kann nämlich die Spannung weit unter der äußersten Gränze bleiben, wobei das Zerreißen erfolgt: in dieser steigert sie sich aber in Folge der Beweglichkeit der Theilchen, die sich immer möglichst geschlossen neben einander reihen, jedesmal bis zum Maximum, oder die Ausdehnung der Oberfläche reducirt sich immer auf das Minimum, so weit dieses mit Rücksicht auf den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit geschehen kann. Aus diesem Grunde nimmt der Quecksilbertropfen sehr nahe die Kugelgestalt an, und neben einer benetzten Wand erhebt sich die Flüssigkeit so hoch, als ihre Cohäsion es irgend gestattet, weil nur in diesem Falle die ganze Oberfläche mit Einschluss der an der Wand haften- den Schicht ein Minimum wird. Sehr auffallend giebt sich dieses noch in einer anderen, weniger bekannten Erscheinung zu erkennen.

Wenn nämlich durch eine dünne Glasröhre, deren unteres Ende frei herabhängt, Wasser hindurchfließt, während die Röhre von außen benetzt ist, so scheint der Tropfen, der sich hier bildet, vor dem Abfallen jedesmal aufwärts zu springen. Am stärksten zeigt sich dieses, wenn etwa zwei Tropfen in jeder Secunde sich lösen. Vermindert man aber den Zufluss, so läßt sich die Erscheinung genauer verfolgen. Das zuerst hindurchfließende Wasser bildet anscheinend ein Kugelsegment, welches vom scharfen Rande

der Röhre begränzt wird: hier sammelt sich das Wasser so lange, bis die Pfeilhöhe der sphärischen Fläche etwa dem halben Radius der Röhre gleich kommt. Das ferner hinzutretende Wasser bleibt nicht mehr an der Basis der Röhre hängen, sondern zieht sich neben dem scharfen Rande vorbei *aufwärts* an die benetzte Röhrenwand. So bildet sich nach und nach der kugelförmige Tropfen aus, der den unteren Theil der Röhre so umschließt, daß deren scharfe Kante aus der Kugelfläche hervortritt. Sobald aber diese Kante bei zunehmender Gröfse des Tropfens überdeckt wird, so sinkt der Tropfen herab, und hängt wieder an der Basis der Röhre, bis er bei fernerer Zunahme seines Gewichts endlich abreißt. Die ganze Erscheinung läßt sich nur durch eine starke Spannung in der Oberfläche erklären. Die Oberfläche hat das Bestreben, sich auf das Minimum zu reduciren, und diese Tendenz ist bei geringer Druckhöhe des angesammelten Wassers so überwiegend, daß sie das Wasser sogar sehr auffallend *aufwärts* drückt.

Ich werde am Schlusse dieser Untersuchung zeigen, daß die Gröfse des abfallenden Tropfens beim Wasser wieder allein von der Spannung oder der Festigkeit der Oberfläche abhängt, und daß der hieraus hergeleitete Werth der Spannung mit demjenigen übereinstimmt, den die eigentlichen Capillarscheinungen ergeben.

Unter dem angedeuteten Gesichtspunkte stellt sich die erzeugende Curve der Oberfläche als eine Art von Kettenlinie dar. Ich beschränke die folgende Untersuchung allein auf diejenigen Fälle, welche ich durch Beobachtungen verfolgt habe: also auf Oberflächen von einfacher Krümmung, oder solche, die sich in einer senkrecht gestellten cylindrischen Röhre bilden, die also durch Drehung der erzeugenden Curven um verticale Axen entstanden sind.

Zwei Ebenen seyen symmetrisch gegen den Horizont geneigt und schneiden sich in einer horizontalen Linie. Alle senkrechten Querschnitte, welche zugleich diese Scheiben normal treffen und von deren Enden weit genug entfernt sind, werden alsdann in der Oberfläche gleiche Curven bil-

den. Es mögen zwei solche Schnitte in einem Abstände, welcher der Maafseinheit gleich ist, gezogen seyn, so begrenzen sie einen schmalen Streifen der Oberfläche von einfacher Krümmung. Es sollen die Bedingungen des Gleichgewichts für diesen aufgesucht werden. Es ist aber klar, daß man die Einwirkung der angränzenden ähnlichen Streifen nicht weiter berücksichtigen darf, da bei der vollkommenen Congruenz und parallelen Lage aller dieser Streifen eine Uebertragung nicht stattfinden kann, und jeder einzelne für sich das Gleichgewicht darstellen muß.

Die erzeugende Curve ist symmetrisch, und ihre Axe liegt in der lothrechten Mittellinie zwischen beiden Scheiben. Den Abstand eines beliebigen Punktes A in der Curve von dieser Axe nenne ich x , und seine Niveaudifferenz gegen den allgemeinen Horizont, in welchem kein Druck stattfindet, sey y . Die Neigung des Bogens an dieser Stelle gegen den Horizont sey α ; alsdann wird, nach dem hydrostatischen Grundsatz, auch der Druck der Flüssigkeit auf den entsprechenden Theil des Streifens unter dem Winkel α gegen das Loth gerichtet seyn. Wenn s die Länge des Bogens zwischen dem Scheitel und dem Punkte A bedeutet, so ist der hydrostatische Druck der Flüssigkeit gegen ds gleich $y ds$ oder gleich $xy ds$, wenn x das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit bezeichnet. Endlich sey S die Spannung des Streifens in A , und T dieselbe im Scheitel der Curve.

Indem nun die sämtlichen horizontalen, und eben so auch die verticalen Kräfte, welche vom Drucke der Flüssigkeit auf die ganze Länge s des Streifens und aus den Spannungen an dessen beiden Enden herrühren, im Gleichgewichte seyn müssen, so ergeben sich die beiden Bedingungen:

$$T = S \cos \alpha + x \int \sin \alpha \cdot y ds$$

und:

$$0 = S \sin \alpha + x \int \cos \alpha \cdot y ds.$$

Es ist aber $\sin \alpha = \frac{dy}{ds}$ und $\cos \alpha = \frac{dx}{ds}$, daher verwandeln sich diese Gleichungen in:

$S \cos \alpha = T - x f x d y$
 und: $S \sin \alpha = x f y d x$,
 differenziert man diese beiden Gleichungen, um das Integralzeichen zu entfernen, und multiplicirt die erste mit $\cos \alpha$ und die zweite mit $\sin \alpha$, wofür aber auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens die Differentialwerthe eingeführt werden, so folgt:

$$\cos \alpha^2 dS - S \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = -x \frac{y dx dy}{ds}$$

und: $\sin \alpha^2 dS + S \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = x \frac{y dx dy}{ds}$,

durch Summirung beider erhält man:

$$dS = 0,$$

die Spannung oder S ist also in der ganzen Ausdehnung des Streifens constant, oder gleich T .

Die zweite der obigen Gleichungen:

$$S \sin \alpha = x f y d x$$

verwandelt sich hiernach in:

$$T \frac{dy}{\sqrt{(dx^2 + dy^2)}} = x f y d x,$$

differenziert man dieselbe, so folgt unmittelbar:

$$x y = T \frac{dx d^2 y}{(dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}}$$

oder:

$$y = \frac{T}{x} \cdot \frac{1}{\rho},$$

wenn ρ wieder den Krümmungshalbmesser bedeutet.

Man gelangt also auf diesem Wege genau zu derselben Bedingungsgleichung, welche sich aus der Annahme von Attractionskräften in der Oberfläche ergab. Die oben mit m bezeichnete Constante ist aber nichts anderes, als die Spannung oder die Festigkeit des Streifens von der Breite Eins, dividirt durch das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit.

Auch für die Oberfläche, welche sich in der lothrecht aufgestellten cylindrischen Röhre bildet, läßt sich in ähnlicher Weise die Beziehung zum grössten und kleinsten Krümmungshalbmesser leicht nachweisen. Diese Oberfläche ist durch Rotation der erzeugenden Curve um die Axe der Röhre gebildet. Man darf dabei aber nicht mehr einen einzelnen schmalen Streifen für sich untersuchen, weil der-

selbe in Folge der doppelten Krümmung der Fläche von beiden Seiten her Spannungen erleidet, die sich nicht gegenseitig aufheben, und sonach für ihn allein kein Gleichgewicht stattfindet.

Man lege durch die Axe der Röhre eine Ebene: diese wird die Oberfläche in zwei gleiche Theile trennen. Für den einen Theil sollen die Bedingungen des Gleichgewichts aufgesucht werden, welche sowohl in Bezug auf die verticalen Kräfte, als auf die horizontalen, und zwar senkrecht gegen die angenommene Schnittebene, stattfinden müssen. Durch einen beliebigen Punkt A in der Oberfläche, dessen Abstand von der Röhrenaxe gleich x , und dessen Höhe über oder unter dem allgemeinen Horizonte (wo nämlich kein Druck stattfindet) gleich y ist, lege man eine horizontale Ebene, die also die Oberfläche in einem Kreise vom Radius x schneidet. Die Neigung der Oberfläche in diesem Kreise gegen den Horizont sey α , und S ihre Spannung für die Breite Eins. Man lege ferner durch die Röhrenaxe und den Punkt A eine Ebene, welche mit der ersten Verticalebene den Winkel φ bildet; die Länge des Bogens der erzeugenden Curve von der Axe bis zum Punkte A sey wieder s und z das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit. Alsdann ist das Flächenelement gleich $x d\varphi \cdot ds$ und der Druck der Flüssigkeit gegen dasselbe gleich $zxy d\varphi ds$. Dagegen ist das Element der Spannung der Oberfläche im Umfange des erwähnten Kreises gleich $Sx d\varphi$, und das Element der Spannung in dem Durchschnitte der Oberfläche mit der ersten Verticalebene gleich Sdx .

Es ergeben sich hiernach die verschiedenen Kräfte, welche auf die halbe Oberfläche, und zwar in der Ausdehnung bis zu dem Kreise vom Radius x wirken, in folgender Art:

	Element der Kraft.	Ganze Kraft, von $\varphi=0$ bis $\varphi=\pi$.
1) der Druck der Flüssigkeit in verticaler Richtung . .	$zxy \cos \varphi d\varphi ds$	$z\pi \int xy \cos \alpha ds$
2) derselbe in horizontaler Richtung	$zxy \sin \alpha \sin \varphi d\varphi ds$	$2z \int xy \sin \alpha ds$
3) die Spannung im Umfange in verticaler Richtung . .	$Sx \sin \alpha d\varphi$	$\pi Sx \sin \alpha$

	Element der Kraft.	Ganze Kraft, von $q=0$ bis $q=\pi$.
4) in horizontaler Richtung	$Sx \cos \alpha \sin q \, dq$	$2 Sx \cos \alpha$
5) die horizontale Spannung in der ersten Verticalebene	$S \, ds$	$2 \int S \, ds$

die Bedingungen des Gleichgewichts sind daher:

$$Sx \cos \alpha = \int S \, ds - x \int xy \sin \alpha \, ds$$

$$Sx \sin \alpha = x \int xy \cos \alpha \, ds.$$

Man differenziere wieder beide Gleichungen, und zwar in Bezug auf x , α und S , sodann multiplicire man die erste Gleichung mit $\cos \alpha$, die zweite mit $\sin \alpha$, und summire beide. Man findet alsdann:

$$x \, dS + S \, dx = S \cos \alpha \, ds,$$

aber:

$$\cos \alpha = \frac{dx}{ds},$$

daher:

$$x \, dS = 0,$$

folglich:

$$dS = 0,$$

oder die Spannung ist in der ganzen Ausdehnung der Fläche constant; ich bezeichne sie daher wieder mit T .

Es verdient bemerkt zu werden, daß diese Unveränderlichkeit der Spannung nicht von einer bestimmten Gröfse des Drucks herrührt, sondern schon aus der normalen Richtung desselben gegen die Oberfläche hervorgeht. Wenn alle Elemente der Fläche nur normalen Pressungen ausgesetzt sind, so kann in keinem Punkte eine Aenderung der Spannung eintreten, weil jede einzelne Pressung rings um sich einen ganz gleichen Einfluß ausübt, und eine gleiche Aenderung der Spannung bedingt.

Die zweite Gleichung wird, wenn man T für S einführt:

$$Tx \sin \alpha = x \int xy \cos \alpha \, ds,$$

oder:

$$T \frac{x \, dy}{\sqrt{(dx^2 + dy^2)}} = x \int xy \, dx;$$

differenziert man diesen Ausdruck, und ordnet ihn gehörig, so folgt:

$$y = \frac{T}{x} \left[\frac{dx \, d^2y}{(dx^2 + dy^2)^{3/2}} + \frac{dy}{x \sqrt{(dx^2 + dy^2)}} \right].$$

Das erste Glied in der Parenthese ist offenbar gleich $\frac{1}{\rho}$ wenn ρ wieder den Krümmungshalbmesser der erzeugenden Curve bedeutet; das zweite ist Eins, dividirt durch die Normale von derselben Curve bis zur Röhrenaxe gezogen. Es ist leicht zu übersehen, daß diese Normale der grösste und ρ der kleinste Krümmungshalbmesser der untersuchten Stelle der Oberfläche ist. Man hat daher wieder:

$$y = \frac{T}{x} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right).$$

Ich gehe nunmehr zur Vergleichung der aufgefundenen Gesetze mit den Resultaten der Beobachtungen über. Man hat bisher vorzugsweise enge Glasröhren bei den Capillarscheinungen benutzt; in denselben läßt sich jedoch die Erhebung der Oberfläche mit keiner grossen Schärfe messen, und überdies ist die genaue Ermittlung der Röhrenweite gleichfalls sehr schwierig. Dazu kommt noch, daß man bei engen Röhren nicht sicher beurtheilen kann, ob die Benetzung vollständig sey, woher man selbst bei möglichst vorsichtigem und gleichmässigem Verfahren dennoch fortwährend auffallende Differenzen findet, die sehr häufig eine Linie und oft noch mehr betragen.

Dagegen läßt sich die Höhe einer Oberfläche, die man vollständig übersehen kann, sehr sicher messen, wenn man sie mit einer Stahlspitze in Berührung bringt. So lange die Berührung noch nicht erfolgt, bleibt auch das Spiegelbild unverzerrt. Bei der geringsten Einsenkung der Spitze bemerkt man aber sogleich die veränderte Spiegelung. Noch bequemer und nicht minder genau wird die Beobachtung, wenn man die Stahlspitze zuerst in die Flüssigkeit eintauchen läßt, und sie dadurch benetzt; senkt man sie alsdann von Neuem langsam herab, so bildet sich bei der Berührung momentan die sehr auffallende Erhebung des Randes.

Die Stahlspitze, die ich benutzte, war mittelst eines biegsamen Drahtes an der oberen Basis eines sorgfältig abgedrehten Cylinders von Messing befestigt; dieser Cylinder

liefs sich leicht und ohne Spielraum in zwei entsprechenden Futter vertical auf- und abschieben, und konnte durch eine Schraube, auf der er aufstand, sanft gehoben und gesenkt werden. Um eine Drehung zu vermeiden, war er der Länge nach mit einem Schlitz versehen, in welchen die Spitze einer Seitenschraube im unteren Futter eingreift. An dem Cylinder befand sich noch ein feiner Maafsstab, der sich vor einer Platte bewegte, die am Gestelle des Apparats befestigt war. Eine davor angebrachte Lupe diente zur Ablesung. Die Höhe der zu messenden Oberfläche konnte auf diese Weise bis auf den hundertsten Theil der Pariser Linie gemessen werden. Die Uebereinstimmung der nach einander angestellten Messungen zeigte, dafs die Genauigkeit bis zu dieser Gränze wirklich erreicht wurde.

Es kam demnächst darauf an, diesen Apparat, dessen ich mich schon sonst bei hydraulischen Versuchen bedient hatte, so zu benutzen, dafs, ohne Aenderung seiner Stellung, damit eben sowohl der gehobene Wasserspiegel, als auch der allgemeine Horizont gemessen werden konnte. Diese Bedingung erfüllte ich dadurch, dafs ich die Seitenwand, an welcher die Erhebung der Oberfläche beobachtet werden sollte, um eine verticale Axe drehte, so dafs sie der Stahlspitze genähert oder davon entfernt werden konnte. In einem Kästchen von Messing, mit ebenem Boden, der jedesmal horizontal gestellt wurde, stand diese Wand. Sie ruhte auf zwei Fufsschrauben, und liefs sich um einen Zapfen an der einen Seite drehen. An dieser Wand war noch die Vorrichtung angebracht, dafs man andere Scheiben daran befestigen, und sonach auch die Erhebung des Wassers zwischen zwei parallelen Scheiben beobachten konnte. Die Wand wurde immer so gestellt, dafs der zu untersuchende Punkt des gekrümmten Randes der Oberfläche sich genau unter der Stahlspitze befand, und diese traf wieder die horizontale Oberfläche der Flüssigkeit, sobald die Wand zurückgeschoben wurde. Bei Verstellung der Wand trat aber keine Veränderung im Stande der Flüssigkeit ein, indem die Wand mit allem Zubehör

sich nur horizontal bewegte, und folglich immer derselbe Theil von ihr unter Wasser blieb. An der Wand liefs sich endlich noch ein Zeiger befestigen, der sich über einem Gradbogen bewegte, und zur Bestimmung der jedesmaligen Entfernung der Stahlspitze von der Wand diente. bei allen Beobachtungen habe ich mich bemüht, eine möglichst vollständige Benetzung der Scheiben und überhaupt der Wände eintreten zu lassen, weil sonst die Resultate ganz vom Zufalle abhängig sind, und jede Uebereinstimmung aufhört. Die Benetzung von Holz-, Glas- und Thonschiefer-Scheiben mit Wasser bot keine Schwierigkeit. Auch an Messingscheiben haftete das Wasser, wenn sie vorher etwa eine Stunde lang unter Wasser gelegen hatten.

In dem erwähnten Kästchen, welches bis zum Rande, und sogar etwa eine Linie darüber mit der Flüssigkeit angefüllt werden konnte, bildete sich längs der Scheibe, oder auch zwischen zweien an der beweglichen Wand befestigten Scheiben eine ganz regelmässige und spiegelnde hohle Fläche, deren Erhebung in jedem beliebigen Abstände mittelst der Stahlspitze scharf gemessen werden konnte. Diese spiegelnde Fläche krümmte sich aber jedesmal in der Art, dafs sie in die Ebene der Scheibe überging. Auch Laplace sagt, dafs der Neigungswinkel, unter welchem die Wasserfläche gegen eine Glasscheibe tritt, gleich Null sey, und Poisson nimmt mit Recht an, dafs dieses überall geschieht, wo die Benetzung vollständig ist. Es kann in der That auch nicht anders seyn; denn wenn die Oberfläche der Flüssigkeit nicht durch eine sanfte Krümmung in die der Scheibe übergehen sollte, während sie sich auf der letzten vermöge der Benetzung noch fortsetzt, so würde eine scharfe Kante entstehen, die einem unendlich kleinen Krümmungshalbmesser entspräche. Ein solcher würde aber nach der obigen Entwicklung einen unendlich grofsen Druck auf diesen Theil der Oberfläche zur Folge haben, und sonach die vorstehende Kante sogleich herausziehen.

Um in dieser Beziehung auch andere Flüssigkeiten zu prüfen, gofs ich geschmolzenes Zinn gegen eine aufrecht-

stehende verzinnte Blechscheibe, und drehte, nachdem Alles erkaltet war und ich die Oberfläche durch einen starken Ueberzug von Siegelack gegen Beschädigungen gesichert hatte, den Guß in der Art ab, daß ein normaler Querschnitt dargestellt wurde, und die Krümmung genau untersucht werden konnte. Es zeigte sich jedesmal, daß die Oberfläche in die Ebene der Wand überging. Wenn dagegen die Blechscheibe nicht verzinkt war, so erfolgte keine Benetzung, und die Oberfläche des geschmolzenen Zinns krümmte sich in ähnlicher Weise abwärts, so daß sie wieder ungefähr von der Ebene der Wand tangirt wurde. Die letzte Erscheinung gab sich aber nie mit derselben Deutlichkeit, wie die erste, zu erkennen, und häufig trat sogar die Oberfläche des Zinns sehr stumpf gegen das Blech. Es wäre daher möglich, daß in diesem Falle, eben so wie in den Barometerröhren die Benetzung nie ganz aufhört, und in Folge zufälliger Umstände bald in größerem, bald in geringerem Grade jedesmal eintritt. Mit dem beschriebenen Apparate untersuchte ich zuerst das Ansteigen der Oberfläche des Wassers an einer einzelnen vertical stehenden Planscheibe. Die Gleichung der erzeugenden Curve läßt sich für diesen Fall ohne Schwierigkeit aus der obigen allgemeinen Gleichung herleiten.

y bezeichnet die Höhe eines Punktes über oder unter dem allgemeinen Horizonte, in welchem kein Druck stattfindet, x seinen Abstand von der verticalen Wand, ϱ den Krümmungshalbmesser für diesen Punkt, und α die Neigung der daselbst gezogenen Tangente gegen den Horizont:

$$y - \frac{m}{\varrho} \\ dy = - \frac{m d\varrho}{\varrho^2} = \varrho \sin \alpha d\alpha,$$

oder:

$$- m \frac{d\varrho}{\varrho^3} = \sin \alpha d\alpha,$$

folglich:

$$\frac{m}{2\varrho^2} = - \cos \alpha + C.$$

An der Stelle, wo die Oberfläche horizontal oder $\alpha=0$ ist, wird ϱ unendlich groß, daher:

$$C=+1,$$

daraus ergibt sich:

$$\frac{m}{2\varrho^3}=1-\cos\alpha$$

oder:

$$\frac{\sqrt{m}}{2\varrho}=\frac{y}{2\sqrt{m}}=\frac{y}{H\sqrt{2}}=\sin\frac{1}{2}\alpha.$$

Für den höchsten Punkt der Curve, der also in der Wand liegt, ist nach der obigen Bemerkung $\alpha=\frac{1}{2}\pi$. Das zu diesem Punkte gehörige y sey $=H$, alsdann findet man:

$$H=\sqrt{2}m \text{ oder } m=\frac{1}{2}H^2.$$

Der Krümmungshalbmesser r dieses Punktes ist:

$$r=\sqrt{\frac{m}{2}}=\frac{1}{2}H.$$

Endlich folgt hieraus noch:

$$\cos\alpha=1-\frac{y^2}{H^2}.$$

Um die Gleichung für x zu entwickeln, führe man in dem Ausdrucke:

$$dx=-\cot\alpha\,dy$$

statt der Cotangente den Cosinus ein, und schreibe für diesen den eben angegebenen Werth von $\cos\alpha$. Man findet alsdann durch Integration dieser Gleichung:

$$x=\frac{H}{\sqrt{2}}\log\frac{H\sqrt{2}+\sqrt{(2H^2-y^2)}}{(1+\sqrt{2})y}-\frac{1}{2}(2H^2-y^2)+H.$$

Für $y=0$ wird x unendlich groß; die Curve nähert sich daher nur asymptotisch der Horizontalen.

Die Beobachtungen, welche zur Vergleichung dieser Formel mit der wirklichen Gestalt der Curve dienen sollten, wurden mit Brunnenwasser und an einer plan abgedrehten und matt geschliffenen Messingscheibe angestellt. In Bezug auf die später zu erwähnenden Veränderungen, welche die Oberfläche des Wassers erfährt, bemerke ich noch, daß das Wasser etwa eine Stunde im Kasten gestanden hatte, bevor Alles zu den Messungen vorbereitet war.

Ueber die Ausführung der Messungen ist noch zu erwähnen, daß ich nach gehöriger Berichtigung und vertica-

ler Aufstellung des ganzen Apparats zuerst die Höhe des allgemeinen Horizontes bestimmte, indem ich die Scheibe etwa einen Zoll von der Stahlspitze entfernte. Die Stahlspitze war vorher ein wenig seitwärts gebogen, so daß ihre konische Seitenfläche mit der Scheibe in Berührung gebracht werden konnte. Auch die Dicke der Spitze war mit der Lupe untersucht, und gleich 0,025 Linien gefunden worden. Diese Bestimmung mußte bei Ermittlung der Abstände oder der Werthe von x berücksichtigt werden, weil der Nullpunkt der x sich nicht unmittelbar messen, sondern nur dadurch auffinden liefs, daß ich die Scheibe so weit vorrückte, bis sie die konische Oberfläche der Nadelspitze berührte.

Die größte Schwierigkeit bestand darin, die Erhebung der Oberfläche unmittelbar an der Scheibe zu messen: ein Eintauchen der Spitze durfte hier nicht erfolgen, weil ein solches die Oberfläche weit an der Wand heraufzog. Wenn man indessen die Spitze in geringer Entfernung liefs, so konnte man bei Betrachtung der Curve im Profile schon ungefähr denjenigen Punkt erkennen, in welchem die Curve in die Verticale übergeht, und hiernach die Spitze einstellen. Viel schärfer wird indessen diese Messung, wenn man das Auge etwas seitwärts, jedoch ungefähr in gleicher Höhe mit dem oberen Rande der Oberfläche hält. Senkt man alsdann die Spitze bis unter den Punkt, den man bestimmen will, ohne jedoch die Oberfläche zu berühren, so sieht man auf der Oberfläche das Bild der Spitze. Dieses Bild ist nicht umgekehrt, aber gekrümmt, und reicht tiefer herab, als die Spitze selbst. Dieses geschieht so lange, als die Spitze noch tiefer als der Endpunkt der Curve schwebt. Man schraubt sie daher langsam aufwärts, bis ihr Bild, welches im oberen Theile immer schwächer wird, endlich in gleicher Höhe mit der wirklichen Spitze sich zeigt. Die Messung wird auf diese Art ziemlich genau, wiewohl sie lange nicht die Schärfe erreicht, als wenn man die Nadel unmittelbar mit der Oberfläche in Berührung bringen kann. Ich muß indessen bemerken, daß ich bei dieser ersten Un-

tersuchung keineswegs die Bestimmung der Constante beabsichtigte, sondern mich nur davon überzeugen wollte, ob die Curve der Oberfläche sich der vorstehenden Gleichung anschliesse, oder wesentlich davon abweiche.

Die Beobachtungen wurden in der Art angestellt, dafs die Scheibe, nachdem sie der Nadel möglichst genähert war, nach der Eintheilung des Kreisbogens nach und nach weiter entfernt, und zuletzt so weit zurückgeschoben wurde, dafs die Nadel wieder in die horizontale Fläche traf. Hierauf benetzte ich die Scheibe aufs Neue, und stellte eine neue Beobachtungsreihe an. Die Höhe des freien Horizonts ergab sich hierbei unverändert gleich grofs, und alle gemessenen Erhebungen (y) sind hierauf reducirt. Die angegebenen Zahlen, so wie alle folgenden Längenmaafse bedeuten Pariser Linien.

x gemessen.	y nach den Beobachtungen					y im Mitt.	x berechn.	Abwei- chung.
	I	II.	III.	IV.	V.			
0,00	1,38	1,27	1,39	1,46	1,37	1,37		
0,31	0,64	0,69	0,69	0,74	0,73	0,70	0,33	+0,02
0,63	0,44	0,47	0,46	0,57	0,52	0,49	0,63	0,00
0,94	0,31	0,30	0,34	0,38	0,36	0,34	0,96	+0,02
1,26	0,22	0,22	0,25	0,24	0,26	0,24	1,28	+0,02
1,57	0,17	0,17	0,17	0,21	0,16	0,18	1,56	-0,01
1,88	0,13	0,13	0,09	0,14	0,11	0,12	1,95	+0,07
2,50	0,08	0,04	0,05	0,09	0,07	0,07	2,47	-0,03
3,13	0,04	0,02	0,03	0,04	0,06	0,04	3,01	-0,12
3,74	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,016	3,90	+0,16

Die in der achten Spalte enthaltenen Werthe von x sind in der Art berechnet, dafs das zu $x=0$ gehörige y oder H gleich 1,37 angenommen wurde. Die grofsen Abweichungen, welche für die letzten x zwischen der Messung und der Berechnung vorkommen, erklären sich dadurch, dafs für gröfsere Abstände von der Scheibe eine sehr geringe Aenderung des Werthes von y schon eine bedeutende Verschiedenheit in der Gröfse von x bedingt. Im Allgemeinen schliefsen die Resultate der Rechnung sich so gut an die Beobachtung an, dafs kein Mißtrauen gegen die theoretische Auffassung der Aufgabe erweckt wird.

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen der Werth

der Constante oder $m=0,94$, und der kleinste Krümmungshalbmesser oder $r=0,68$ Pariser Linien.

An die bewegliche Wand des Apparats befestigte ich nach einander auch Scheiben von Buxbaum, Thonschiefer und Glas, und fand die Erhebung der Oberfläche jedesmal mit der an der Messingscheibe beobachteten so genau übereinstimmend, daß die sehr geringen Abweichungen nur als Folge der Beobachtungsfehler angesehen werden mußten. Die obige Herleitung ist daher auch in sofern richtig, als darin vorausgesetzt wurde, daß das Material der Wand keinen Einfluß auf die Capillarerscheinung ausübt, wenn nur die Benetzung vollständig ist.

(Schluß im nächsten Heft.)

II. *Allgemeine Gesetze der inducirten elektrischen Ströme; von F. E. Neumann.*

(Auszug aus einer der K. Acad. zu Berlin übersandten und nächstens in deren Denkschriften erscheinenden Abhandlung)

Wenn der Werth der magnetischen oder elektrodynamischen Resultante, bezogen auf ein Element eines Leiters eine Veränderung erleidet, so wird in diesem Element eine elektromotorische Kraft erregt, die, wenn ihr ein in sich geschlossener leitender Weg dargeboten wird, einen elektrischen Strom hervorbringt, welcher der *Inductionsstrom* genannt wird. Die folgenden Untersuchungen über diesen Strom setzen voraus, daß die inducirende Ursache, d. i. die Veränderung der magnetischen oder elektrodynamischen Resultante mit einer Geschwindigkeit eintrete, welche als klein in Beziehung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität angesehen werden kann. Ohne diese Voraussetzung kann man nicht die elektrischen Ströme als im stationären Zustand befindlich ansehen und die Ohm'schen Gesetze darauf anwenden. Ausgeschlossen aus den hier folgenden Betrachtungen sind also z. B. die durch elektrische Entladungen inducirten Ströme.

Das inducirte Element gehört entweder einem Drahte an, oder einem dünnen Bleche, oder einen Leiter, in dessen Form ein ähnlicher Unterschied der Dimensionen nicht stattfindet. Den ersten Fall nenne ich die lineare Induction; diese ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Die Untersuchung der linearen Induction ist die einfachste, weil hier die in dem Element inducirte Elektricität sich auf einem gegebenen Wege fortpflanzt, während in den beiden anderen Fällen, wo das Element einer Fläche oder einem Körper angehört, die Wege, auf welchen die Fortpflanzung der erregten Elektricität stattfindet, erst bestimmt werden müssen. Die Principien der linearen Induction erlauben aber eine Ausdehnung auf diese complicirteren Fälle, welche der Gegenstand einer zweiten Abhandlung seyn soll, in welcher die Theorie des Rotationsmagnetismus entwickelt werden wird.

Die vorliegende Abhandlung hat die Inductionen, welche durch Formveränderungen des inducirenden Stroms oder inducirten Leiters erregt werden, so wie die Rückwirkungen der inducirten Ströme auf die Inducen ten nicht in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, aber sie enthält die Principien dafür. Folgendes ist ihr ausführlicher Inhalt.

§. 1. Aus dem Lenz'schen Satze: dafs die Wirkung, welche der inducirende Strom oder Magnet auf den inducirten Leiter ausübt, immer, wenn die Induction durch eine Bewegung des letzteren hervorgebracht ist, einen hemmenden Einfluß auf diese Bewegung ausübt ¹⁾, in Verbindung mit dem Satze: dafs die Stärke der momentanen Induction proportional mit der Geschwindigkeit dieser Bewegung ist, wird das allgemeine Gesetz der linearen Induction abgeleitet:

$$EDs = -evCDs.$$

Hierin bedeutet Ds ein Element des inducirten Drahts, und EDs die in dem Element D , inducirte elektromotorische Kraft;

1) Annalen, Bd. 31, S. 483.

Kraft; v ist die Geschwindigkeit, mit welcher Ds bewegt ist, C die nach der Richtung, in welcher Ds bewegt wird, zerlegte Wirkung des Inducen-ten auf Ds , dieses Element durchströmt gedacht von der Einheit des Stroms. Die GröÙe ϵ , unabhängig von der Beschaffenheit des inducirten Leiters, kann bei der linearen Induction als eine Constante behandelt werden, ist aber eine solche Function der Zeit, die sehr rasch abnimmt, wenn ihr Argument einen merklichen Werth hat, und muß als solche bei der Flächeninduction und der Induction in Körpern behandelt werden.

§. 2. Wenn in dem Element Ds eines leitenden Bogens s die elektromotorische Kraft EDs erregt wird, und E nicht allein eine Function der Stelle von Ds in s ist, sondern auch eine Function der Zeit, so gilt doch, unter der Voraussetzung, daß die Veränderungen, welche E mit der Zeit erfährt, nicht mit einer so großen Geschwindigkeit eintreten, daß diese einen merklichen Werth in Beziehung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elek- tricität besitzt, der Ohm'sche Satz: daß der erregte Strom gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte des ganzen Bogens s , dividirt durch den Widerstand des Weges.

§. 3. Der in einem linearen Leiter s , der sich unter dem Einfluß eines elektrischen Stroms oder eines Magne- ten bewegt, inducirte Strom ist:

$$-\epsilon \epsilon' \frac{dt}{dt} S v C D s,$$

worin ϵ' den in 1 dividirten Widerstand des Weges be- zeichnet, welchen der Strom zu durchlaufen hat, und S eine Integration, welche sich über alle bewegte Theile des Leiters erstreckt; dt ist das Element der Zeit. — Die Wir- kung, welche dieser inducirte Strom während des Elements der Zeit, z. B. auf eine Magnetnadel, ausübt, ist das Maafs des *inducirten Differentialstroms*; die Summe der Wirkun- gen, welche er in einer endlichen Zeit ausübt, ist das Maafs des *inducirten Integralstroms*. Der Werth des Integralstroms hängt allein von der Länge und Lage des Weges ab, wel- chen der Leiter durchlaufen hat, und ist unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher er durchlaufen wurde.

Die elektromotorische Kraft des Differentialstroms ist das negative virtuelle Moment der Kraft, welche der Inducen-
cent auf den Leiter ausübt, wenn dieser von dem constanten Strom ε durchströmt gedacht wird.

Die elektromotorische Kraft des Integralstroms, welcher auf dem Wege von w_0 bis w_1 erregt wird, ist der Verlust an lebendiger Kraft, welchen der Inducen-
cent in dem Leiter hervorbringen würde, wenn dieser sich von w_0 bis w_1 frei bewegte und von dem Strome ε durchströmt gedacht wird.

Der wirkliche Verlust an lebendiger Kraft, welchen ein linearer Leiter, der dem Inductionsstrom einen geschlossenen Weg darbietet, in dem Zeitraume von t_0 bis t_1 erleidet, und wenn er sich frei, z. B. in Folge seiner Trägheit, unter dem Einflusse eines Inducen-
centen bewegt, ist:

$$2\varepsilon\varepsilon' \int_{t_0}^{t_1} dt (S r C D_s)^2.$$

Wenn die Componenten der Wirkung des Inducen-
centen auf ein Element des bewegten Leiters, von dem Strome ε durchströmt gedacht, partielle Differentialquotienten derselben Function sind, und man die Gleichgewichtsoberflächen construirt, für deren jede diese Function einen constanten Werth hat, welcher der Druck an dieser Oberfläche heisst, so ist die elektromotorische Kraft des Integralstroms, welcher in dem Leiter, wenn er sich parallel mit sich selbst von w_0 bis w_1 bewegt hat, inducirt ist, gleich der Differenz des Drucks an den beiden, durch w_0 und w_1 construirten Gleichgewichtsoberflächen. — Der Integralstrom ist also unter den angegebenen Bedingungen unabhängig von der Länge und Lage des Weges, auf welchem er inducirt wird, er hängt allein von der Lage der Endpunkte desselben ab. — Dieser Satz wird in der Folge noch erweitert.

§. 4. Wenn ein Leiter A sich in Beziehung auf einen Leiter B bewegt, so wird diejenige Bewegung, welche B erhält, wenn beiden Leitern eine solche gemeinschaftliche Bewegung ertheilt wird, daß A an seinem Orte verharret, die entgegengesetzte Bewegung von A genannt.

Wenn zwei geschlossene Leiter gegeben sind, so wird dieselbe elektromotorische Kraft inducirt, in welchen von beiden auch der inducirende Strom fließt, und welcher von beiden bewegt wird; nur muß die Bewegung des Einen die entgegengesetzte des Anderen seyn.

Dieser Satz kann auch auf ungeschlossene Leiter ausgedehnt werden, wenn nur die Anordnung getroffen ist, daß derselbe Leiter, mag er ruhen oder bewegt werden, der Induction dieselbe Länge darbietet.

§. 5. Die Bewegung, welche ein Leiter in Beziehung auf einen Pol (Solenoid- oder Magnetpol) besitzt, kann zusammengesetzt angesehen werden, aus derjenigen allen seinen Elementen gemeinschaftlichen progressiven Bewegung, welche der Pol haben würde, wenn er mit dem Leiter fest verbunden mit ihm zugleich bewegt würde, und aus einer, um den auf die bezeichnete Weise bewegten Pol stattfindenden Drehung. Jene soll schlechtweg die *progressive Bewegung* des Leiters, diese die *drehende Bewegung* desselben heißen.

Der Differentialstrom der progressiven Bewegung ist:

$$-z z' x \Gamma dw.$$

In dieser Formel ist statt der Bewegung des Leiters die entgegengesetzte des Pols substituirt gedacht; z bezeichnet den freien Magnetismus des Pols, dw das Element seines Weges, und Γ die nach der Richtung von dw zerlegte Wirkung, welche der Leiter, durchströmt von der Einheit des Stroms, auf die Einheit des freien Magnetismus im Pole ausübt.

Der Differentialstrom der drehenden Bewegung ist:

$$-z z' x d\psi \{ \cos(a, e'') - \cos(a, e') \},$$

worin $d\psi$ das Element des Drehungswinkels bedeutet, und (a, e'') und (a, e') die Winkel bezeichnen, welche die Drehungsaxe mit den vom Pole nach den Endpunkten des Leiters gezogenen Linien bildet. Dieser Strom ist also unabhängig von der Form des Leiters, er hängt allein von der Bewegung seiner Endpunkte ab; er ist immer gleich Null, wenn der Leiter eine geschlossene Curve bildet.

In einem geschlossenen Leiter, der sich um eine Axe dreht, in welcher ein oder mehrere Pole liegen, wird durch diese kein Strom inducirt.

§. 6. Die Induction, welche in einem ruhenden Leiter durch die Bewegung eines Solenoids erregt wird, ist allein von der Bewegung der Pole des Solenoids abhängig.

Der durch die Bewegung eines Poles in einem ruhenden Leiter inducirte Strom besteht aus zwei Theilen, der eine rührt her von der progressiven Bewegung des Pols, der andere von seiner drehenden Bewegung um sich selbst. Der Differentialstrom des ersten Theils ist:

$$-e e' r d\omega,$$

und der des zweiten Theils:

$$-e e' r d\psi \{ \cos(a, e'') - \cos(a, e') \}.$$

In einem geschlossenen ruhenden Leiter wird durch die Drehung des Pols kein Strom inducirt. In einem nicht geschlossenen Leiter inducirt der Pol, ohne seinen Ort zu verändern, allein durch seine Drehung um sich selbst einen Strom. Dieser Satz enthält die Theorie der sogenannten unipolaren Induction.

§. 7. Ein Magnet wird definirt als ein System von unendlich vielen unendlich kleinen Solenoiden (magnetischen Atomen). Der in einem bewegten Leiter durch einen Magneten inducirte Strom ist die Summe der Elementarströme, welche durch seine Solenoide inducirt werden. Dieses System von Solenoiden kann ersetzt werden durch ein System von Polen, die allein auf der Oberfläche des Magneten vertheilt sind, d. i. die durch den Magneten in dem bewegten Leiter erregte Induction kann angesehen werden als hervorgebracht durch seine mit freiem Magnetismus belegte Oberfläche. Diese magnetische Oberfläche ist dieselbe, welche nach dem Gauß'schen Satz auf einen äußeren Pol gleiche Wirkung mit dem im Inneren des Magneten vertheilten Magnetismus ausübt.

Man kann statt der Bewegung des Leiters die entgegengesetzte der magnetischen Oberfläche substituiren, und umgekehrt. Wenn aber die magnetische Oberfläche bewegt

gedacht wird, oder wirklich sich bewegt, so hängt der inducirte Strom nicht allein von der Ortsveränderung ab, welche ihre Elemente erfahren, sondern auch von den dabei stattfindenden Drehungen derselben. Der Theil des Inductionsstroms, welcher von der Drehung der Elemente der magnetischen Oberfläche herrührt, ist unabhängig von der Gestalt des inducirten Leiters, er hängt allein von der Lage seiner Endpunkte ab, und verschwindet, wenn der Leiter eine geschlossene Curve bildet. — Wenn das Element Do der magnetischen Oberfläche den freien Magnetismus αDo enthält, so ist der Differentialstrom, welcher durch die progressive Bewegung der Elemente inducirt wird:

$$-\epsilon\epsilon'\Sigma Do dw \alpha I,$$

worin dw das Element des Weges bezeichnet, welches Do durchläuft und I die nach dw zerlegte Wirkung des Leiters, von der Einheit des Stroms durchströmt, auf die Einheit des freien Magnetismus in Do . Die Integration Σ bezieht sich auf die ganze Oberfläche des Magneten. — Der Differentialstrom, welcher durch die Drehung der Elemente inducirt wird, ist:

$$-\epsilon\epsilon'\Sigma Do d\psi \alpha \{\cos \alpha, e'' - \cos \alpha, e'\},$$

wo (α, e'') und (α, e') die Winkel bezeichnen, welche die Linien, die von Do nach den beiden Enden des Leiters gezogen sind, mit der Drehungsaxe bilden; $d\psi$ ist das Element des Drehungswinkels.

§. 8. Nach den der Theorie des Magnetismus zu Grunde liegenden Vorstellungen besteht der Act der Magnetisirung oder Entmagnetisirung in einer Trennung oder Vereinigung der magnetischen Flüssigkeiten innerhalb eines jeden Atoms des Magneten. Der Strom, welcher durch eine solche Bewegung der freien magnetischen Flüssigkeiten in einem geschlossenen Leiter inducirt wird, ist:

$$-\epsilon\epsilon'\Sigma Do(\alpha'' - \alpha')V,$$

worin $\alpha' Do$ und $\alpha'' Do$ den freien Magnetismus in dem Element Do der Oberfläche des Magneten vor und nach der Veränderung seines magnetischen Zustandes bezeichnen, und V das Potential ist des von der Einheit des Stroms

durchströmt gedachten Leiters in Beziehung auf die Einheit des Magnetismus in $D\phi$. Die Integration Σ bezieht sich auf die ganze Oberfläche des Magneten.

§. 9. Die Summe der elektromotorischen Kräfte, welche während der Bewegung in einem geschlossenen Leiter durch einen Magneten inducirt werden, ist gleich der Differenz der Werthe, welche das Potential des von dem Strome ϵ durchströmt gedachten Leiters, bezogen auf den ganzen Magneten (oder das Potential des Magneten, bezogen auf den ganzen Leiter), im Anfang und am Ende der Bewegung besitzt. — Der Umstand, daß Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung, der durchlaufene Weg selbst gleichgültig sind in Beziehung auf die Summe der erregten elektromotorischen Kräfte, daß diese allein von der Veränderung abhängt, welche das Potential des Magneten in Beziehung auf den Leiter erfährt, führt zu der Folgerung, daß jede Ursache, welche den Werth dieses Potentials verändert, einen Strom inducirt, der zum Maafs hat, die hervorgebrachte Veränderung des Potentials dividirt durch den Widerstand seines Weges. — Eine solche Ursache ist z. B. die Schwächung oder Verstärkung des magnetischen Zustandes des Magneten. Dieser Satz giebt für den durch Magnetisirung oder Entmagnetisirung erregten Inductionstrom denselben Ausdruck, wie den im vorigen Paragraph.

§. 10. Die in einem geschlossenen Leiter durch einen geschlossenen elektrischen Strom inducirte elektromotorische Kraft, in Folge der Bewegung des Leiters oder des Stroms, ist gleich der Veränderung des Werthes, welche durch diese Bewegung das Potential erfährt, des von dem Strome ϵ durchströmt gedachten Leiters in Beziehung auf den inducirenden Strom (oder das Potential dieses Stromes in Beziehung auf den Leiter). Der Ausdruck des inducirten Stroms ist:

$$-\frac{1}{4\pi} \epsilon' j \Sigma \epsilon D\phi Dw \frac{d}{dn dv} \left\{ \frac{1}{r''} - \frac{1}{r'} \right\},$$

worin j die Stromstärke des inducirenden Stroms ist. Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist folgende. Man denkt

sich durch die Curve des Leiters eine beliebige, durch sie begränzte Oberfläche o gelegt, und eine zweite w durch die Curve des Stroms und durch diese begränzt. Do und Dw sind zwei Elemente dieser Oberflächen, n und v die Normalen von Do und Dw , und r' und r'' die Entfernung dieser Elemente von einander vor der Bewegung und nach der Bewegung. Die Integrationen S und Σ beziehen sich auf die Oberflächen o und w .

Aus der Unabhängigkeit der inducirten elektromotorischen Kraft von der Bewegung an sich wird gefolgert, daß jede Ursache, welche eine Veränderung im Werthe des Potentials eines geschlossenen Stroms in Beziehung auf einen geschlossenen Leiter hervorbringt, einen Strom inducirt, dessen elektromotorische Kraft durch die Veränderung, welche das Potential erlitten hat, ausgedrückt ist. Ein ruhender elektrischer Strom inducirt demnach, wenn seine Intensität von j' bis j'' wächst, in einen ruhenden geschlossenen Leiter einen Strom, dessen Ausdruck ist:

$$-\frac{1}{2} \epsilon \epsilon' (j'' - j') S \Sigma Do Dw \frac{d}{dn dv} \frac{1}{r}.$$

§. 11. Die inducirte elektromotorische Kraft hängt von einer dreifachen Integration ab, nämlich in Beziehung auf die zwei Curven des inducirenden Stroms und des inducirten Leiters, und in Beziehung auf die Bahn, auf welcher die Elemente des Stroms oder des Leiters bewegt werden. Diese dreifache Integration läßt sich, wenn entweder der Leiter oder der Strom eine geschlossene Curve bilden, immer auf eine zweifache zurückführen.

Das Potential eines geschlossenen Stroms s in Beziehung auf einen anderen geschlossenen Strom σ hat den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} j j' \iint \frac{\cos(Ds, D\sigma)}{r} Ds D\sigma,$$

wo j und j' die Intensitäten der Ströme s und σ , Ds und $D\sigma$ ihre Elemente, r deren Entfernung von einander, und $(Ds, D\sigma)$ den Winkel bezeichnen, unter welchen Ds gegen $D\sigma$ geneigt ist. — Die beiden Elemente Ds und $D\sigma$

der geschlossenen Ströme s und σ ziehen sich gegenseitig an mit einer Kraft, die gleich ist:

$$\frac{1}{2} j j' D s D \sigma \frac{\cos(Ds, D\sigma)}{r^2}.$$

Wenn ein ungeschlossener Leiter s unter dem Einfluß eines geschlossenen Stroms σ bewegt wird, so ist die Summe der während dieser Bewegung inducirten elektromotorischen Kräfte das Potential des Stroms σ in Beziehung auf die Peripherie der Oberfläche, welche der Leiter beschrieben hat, diese Peripherie durchströmt gedacht von dem Strome ε .

Dieses Theorem giebt, wenn der inducirte Leiter geschlossen ist, den Satz des vorigen Paragraphen über die Induction eines geschlossenen Leiters durch einen geschlossenen Strom. Es folgt ferner aus demselben Theorem der Satz:

Wenn ein ungeschlossener Leiter eine geschlossene Bahn durchlaufen hat, d. h. wenn er am Ende der Bewegung in die Lage, aus welcher er ausging, zurückgekehrt ist, so ist die auf dieser Bahn durch einen geschlossenen Strom inducirte elektromotorische Kraft die Differenz der Werthe, welche das Potential des Stroms hat in Beziehung auf die zwei Curven, welche die Endpunkte des Leiters durchlaufen haben, diese Curven von dem Strome ε durchströmt gedacht.

Wenn ein geschlossener Leiter in einer geschlossenen Bahn unter dem Einfluß eines geschlossenen Stroms bewegt worden ist, so ist die Summe der inducirten elektromotorischen Kräfte immer gleich Null.

Diese Sätze gelten auch, wenn die Induction nicht durch einen geschlossenen Strom, sondern durch einen Magneten hervorgebracht wird.

Auf den Fall, auf welchen die vorstehenden Sätze sich beziehen, nämlich den Fall der Bewegung eines Leiters unter dem Einfluß eines inducirenden geschlossenen Stroms, lassen sich zurückführen der Fall, wo der geschlossene Strom statt des Leiters bewegt wird, so wie die Fälle, wo der inducirte Leiter geschlossen, der inducirende Strom aber

nicht geschlossen ist, es mag der Leiter oder der Strom bewegt werden.

§. 12. Die *Kegelecke eines Punktes in Beziehung auf eine geschlossene Curve* wird das Kugelflächenstück genannt, welches der durch den Punkt als Spitze und die Curve gelegte Kegel von der um diesen Punkt als Mittelpunkt mit der Einheit beschriebenen Kugelfläche abschneidet.

Das Potential eines Solenoids, dessen Wirkung nach Aufsen durch den freien Magnetismus α an seinen Enden ersetzt werden kann, hat in Beziehung auf einen geschlossenen Strom s von der Intensität 1 den Werth:

$$\alpha(K'' - K'),$$

wo K'' und K' die Kegelecken der Pole des Solenoids in Beziehung auf die Curve s sind.

Das Potential eines Magneten in Beziehung auf einen geschlossenen Strom s von der Intensität 1 ist:

$$S D\alpha \alpha K,$$

wo $\alpha D\alpha$ den freien Magnetismus auf dem Element $D\alpha$ der Oberfläche des Magneten, und K die Kegelecke dieses Elements in Beziehung auf s vorstellt. Das Integral S ist nach der ganzen Oberfläche des Magneten zu nehmen.

Wenn dieser Magnet aus der Lage w , in die Lage w'' fortgeführt wird, so ist der dadurch in s inducirte Strom:

$$\alpha \alpha' S \alpha (K'' - K') D\alpha,$$

wo K' und K'' die Werthe von K in der Lage w' und w'' bezeichnen.

Der in einem ungeschlossenen Leiter, welcher eine geschlossene Bahn durchlaufen hat, inducirte Strom ist:

$$-\alpha \alpha' S \alpha (K'' - K') D\alpha,$$

worin K' und K'' die Kegelecken von $D\alpha$ bezeichnen in Beziehung auf die von den Endpunkten des Leiters beschriebenen geschlossenen Curven.

Ist weder der Leiter noch seine Bahn eine geschlossene Curve, so ist der in ihm durch den Magneten inducirte Integralstrom:

$$-\alpha \alpha' S \alpha K D\alpha,$$

wo K die Kegelecke ist von $D\alpha$ in Beziehung auf die Peripherie der Oberfläche, welche der Leiter beschrieben hat.

Wenn der magnetische Zustand des Magneten eine Aenderung erleidet, so daß der freie Magnetismus αDo des Elements Do der Oberfläche des Magneten sich verwandelt in $\alpha' Do$, so wird dadurch in dem ruhenden geschlossenen Leiter ein Strom inducirt, dessen Werth ist:

$$- \epsilon \epsilon' S (\alpha' - \alpha) K Do,$$

wo K die Kegelecke von Do in Beziehung auf s ist.

Entwicklung der Regeln, nach welchen das Vorzeichen von K bestimmt wird, und ob dafür das kleinere oder größere Kugelflächenstück zu nehmen ist, welches der Kegel abschneidet.

§. 13. Anwendungen der Formeln des vorigen Paragraphen auf einige einfache specielle Fälle von Inductionen.

1) Es wird der Strom bestimmt, welcher durch den Erdmagnetismus in einem ebenen geschlossenen Leiter, der um eine Axe rotirt, inducirt wird. Die Stromebene ist F , ihre Normale ist gegen die Drehungsaxe unter den Winkel c geneigt, und diese bildet mit der Richtung der magnetischen Inclination den Winkel (a, r) ; der Drehungswinkel φ wird von der Lage der Leiterebene an gerechnet, in welcher ihre Normale in der durch die Drehungsaxe und die Richtung der magnetischen Inclination gelegten Ebene liegt. M bezeichnet die Stärke des Erdmagnetismus. Der durch eine Drehung des Leiters von φ' bis φ'' in ihm inducirte Integralstrom ist:

$$- \epsilon \epsilon' M F \sin(a, r) \sin c \{ \cos \varphi'' - \cos \varphi' \},$$

2) In den folgenden Anwendungen wird als Inducient ein prismatischer Magnet vorausgesetzt, dessen freier Magnetismus als gleichförmig über seine beiden Grundflächen angesehen werden kann; die Grundflächen werden als klein betrachtet in Beziehung auf ihre Entfernung von den Elementen des inducirten Leiters.

Entwicklung von Formeln für die Ströme, welche in kreisförmigen Leitern oder in cylindrischen Spiralen durch Magnetisirung oder Ortsveränderung des Magneten inducirt werden. — Der Magnet, seine Grundfläche wird durch f bezeichnet, befinde sich in einer Spirale, von welcher er

ganz bedeckt sey; ihre Länge sey L , ihr Durchmesser R und die Anzahl ihrer Windungen sey N . Der in dieser Spirale durch den Act der Magnetisirung inducirte Strom ist:

$$-4\pi\epsilon\epsilon'zfN\left\{\sqrt{1+\left(\frac{R}{L}\right)^2}-\frac{R}{L}\right\},$$

also, wenn $\frac{R}{L}$ klein ist, proportional mit der Anzahl der Windungen und unabhängig von ihrem Durchmesser.

Derselbe Strom wird inducirt, wenn die Spirale dem Magneten aus großer Entfernung genähert wird, und auf ihn gesteckt.

3) Derselbe Magnet ist hufeisenförmig gebogen; die beiden Pole werden mit o und u bezeichnet, die Mitte von ou durch m . Durch m geht, senkrecht auf ou , eine Drehungsaxe, mit welcher ein kreisförmiger Leiter vom Halbmesser R so verbunden ist, daß seine Ebene parallel mit ihr ist, und daß diese senkrecht steht auf der Linie, welche von m nach dem Mittelpunkt C des Leiters gezogen wird. Jede halbe Umdrehung, durch welche der Mittelpunkt C aus der Linie ou heraus und wieder hineingeführt wird, inducirt den Strom:

$$4\pi\epsilon\epsilon'zf\left\{2-\frac{a-x}{\sqrt{(a-x)^2+R^2}}-\frac{a+x}{\sqrt{(a+x)^2+R^2}}\right\},$$

wo die Linie $mo=mu$ mit a und die Linie mc mit x bezeichnet ist. Damit die Drehung möglich sey, muß $x^2+R^2 < a^2$ seyn.

4) Mit derselben Drehungsaxe sey ein kreisförmiger Leiter vom Halbmesser R so verbunden, daß seine Ebene senkrecht auf ihr stehe und sein Mittelpunkt von ihr um $mo=a$ entfernt sey; die Entfernung der Pole von der Leiterebene sey x . Der durch eine halbe Umdrehung, durch welche der Mittelpunkt des Leiters aus der kleinsten Entfernung von dem einen Pole in die kleinste Entfernung von dem anderen Pole geführt wird, inducirte Strom hat den angehöhten Werth:

$$-4\pi\epsilon\epsilon'zf\left\{1-\frac{x}{\sqrt{R^2+x^2}}-\frac{\frac{1}{2}R^2x}{(4a^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}\right\}.$$

5) Der prismatische Magnet, dessen Länge h sey, ro-

tire um seine Axe uo ; mit ihr seyen fest verbunden zwei leitende kreisförmige Scheiben mit den Halbmessern R und R' , senkrecht auf ou stehend, deren Mittelpunkte C und C' in der über o verlängerten Axe uo von o um x und x' entfernt liegen. Diese Scheiben sind leitend unter einander verbunden; gegen ihre Ränder schleifen zwei Metallfedern, die durch einen Leitungsdraht, z. B. den Multipliatordraht, verbunden sind. Diese Federn mit ihrem Verbindungsdraht bilden einen ruhenden ungeschlossenen Leiter, in welchem durch die Rotation des Magneten um seine Axe ein Strom inducirt wird, dessen Ausdruck ist:

$$2\pi\epsilon\epsilon'fz\left\{\frac{x}{\sqrt{x^2+R^2}}-\frac{h+x}{\sqrt{(h+x)^2+R^2}}-\frac{x'}{\sqrt{x'^2+R'^2}}+\frac{h+x'}{\sqrt{(h+x')^2+R'^2}}\right\}.$$

Hierin $R_1=0$ und $x=-\frac{1}{2}h$ gesetzt, giebt die vorteilhafteste Anordnung für die Weber'sche unipolare Induction; der bei dieser Anordnung inducirte Strom ist:

$$\frac{-4\pi\epsilon\epsilon'zf}{\sqrt{1+\left(\frac{2R}{h}\right)^2}}.$$

III. *Dujardin's magneto-elektrische Maschinen.*

Die eine ist so eingerichtet, dafs zwischen den Armen eines Hufeisenmagnets und im Innern einer grofsen festliegenden, mit 2000 Meter Kupferdraht umwickelten Rolle ein Prisma von weichem Eisen, nebst einem als Gegengewicht dienenden Bleiprisma um eine Axe rotirt, so, dafs die Enden des ersten Prismas den Polen des Magneten abwechselnd genähert und von ihm entfernt werden. — Bei der anderen sind die Arme des Hufeisenmagneten mit Drahtrollen umgeben, aus denen die Pole etwas hervorragen, und vor diesem rotirt winkelrecht ein Parallelepipèd von weichem Eisen, so, dafs es dem Magnet abwechselnd näher und ferner kommt, und demgemäfs dessen Kraft periodisch verstärkt und schwächt. (*Compt. rend. T. XXI, p. 528 und 592.*)

IV. Ueber den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze; von H. Schröder;

Zweite Abhandlung.

§. 19. Den Thatsachen, welche ich im Bd. 64 dieser Annalen (S. 367) über den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze mitgetheilt habe, kann ich nunmehr noch einige weitere hinzufügen, indem die Anzahl der vorhandenen Beobachtungen sich seitdem um einige vermehrt hat. Den Einfluss von C_2H_4 mit 21° zeigen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_{10}H_{20}O_4$, Valeriansäurehydrat	175° , Dumas u. Stafs	$\frac{61 \text{ bis } 65}{3} = 20^\circ \text{ b. } 22^\circ$
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäurehydrat	$236^\circ \text{ b. } 240^\circ$, Fehling	
$C_8H_{16}O_4$, Buttersäurehydrat	164° , Pelouze u. Gél.	$\frac{38 \text{ bis } 45}{2} = 19^\circ \text{ b. } 23^\circ$
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäurehydrat	$202^\circ \text{ b. } 209^\circ$, Fehling	
$C_4H_{10}O_2$, Butyraldehyd	95° , Chancel	$\frac{60 \text{ bis } 63}{3} = 20^\circ \text{ b. } 21^\circ$
$C_{14}H_{28}O_2$, Oenanthol (Aldéhyde oenanthilique)	$155^\circ \text{ bis } 158^\circ$, Bussy	

Den Einfluss des Kohlenstoffs $= C_2$ mit 31° (d. Ann., Bd. 64, S. 374, §. 7) zeigt nachfolgendes Paar:

$C_{14}H_{28}O_2$, Oenanthol	$155^\circ \text{ bis } 158^\circ$, Bussy	$28^\circ \text{ bis } 31^\circ$
$C_{16}H_{32}O_2$, Suberon	186° , Boussingault	

Den Einfluss des Sauerstoffs $= O_2$ mit $29^\circ,5$ (d. Ann., Bd. 64, S. 376, §. 8) zeigt nachfolgendes Paar:

$C_4H_{20}S_2$, Aethylsulfid	73° , Regnault	$\frac{87}{3} = 29^\circ$
$C_5H_{20}S_2O_6$, schwefligsaures Aethyloxyd	160° , Ebelmen und Bouquet	

§. 20. Im §. 60 meiner Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen etc., habe ich gezeigt, dass sich die Siedhitze der Verbindungen berechnen lässt, wenn man von der Summe der Einflüsse ihrer Componenten, oder (wie ich nunmehr hinzufüge) ihrer Elemente eine Constante $= 70^\circ$ abzieht.

Den Normaleinfluss der Elemente habe ich im Vorausgehenden nachgewiesen: für C_2 mit 31° , für H_4 mit -10° , für O_2 mit 29° bis 30° , vorausgesetzt, daß die Aequivalente aller Verbindungen so angenommen werden, daß sie in Gasform 4 Vol. ausmachen. Der Anfangspunkt der Thermometerscala bei 0° als der Temperatur des schmelzenden Eises ist rein willkürlich; durch bloße Summation der Einflüsse der Elemente kann also die wirkliche Siedhitze der Substanzen nicht gefunden werden. Andererseits sind die Elemente nicht stets mit dem *gleichen* Einflusse in den Verbindungen enthalten; wäre dieß der Fall, so könnten metamere Substanzen niemals ungleiche Siedpunkte haben, während dieß doch die Regel ist. Durch bloße Summation der Normaleinflüsse der Elemente erhält man daher Temperaturen, welche von den beobachteten Siedpunkten der Verbindungen im Allgemeinen auf verschiedene Weise abweichen; sie sind, mit Ausnahme von wenigen Substanzen, stets beträchtlich höher, als die beobachteten Siedpunkte. Die Unterschiede zwischen den Summen der Normaleinflüsse der Elemente und ihren beobachteten Siedpunkten sind nur für solche Substanzen *gleich*, welche, wenn sie mit einander paarweise verglichen werden, den Normaleinfluss der Elemente, so wie ich ihn oben entwickelt habe, erkennen lassen. Der am häufigsten wiederkehrende Werth unter diesen Unterschieden ist 69° etwa. Zieht man daher von der Summe der Normaleinflüsse der Elemente 69° bis 70° ab, so wird man einen mit der beobachteten Siedhitze übereinstimmenden Werth in einer größeren Anzahl von Fällen erhalten, als mit jeder anderen Constante der Fall wäre. Es giebt nun viele Verbindungen, deren beobachteter Siedpunkt niedriger, und viele, deren beobachteter Siedpunkt höher liegt, als der auf diese Weise berechnete, den ich den Normalsiedpunkt nennen will. Ich will dieß durch ein Paar Beispiele erläutern. Der Aether $= C_8 H_{20} O_2$ siedet bei 35° bis 36° . Die Rechnung giebt für $4C_2$ einen Einfluss von $4 \times 31^\circ = 124^\circ$, für O_2 einen Einfluss von $29^\circ,5$, für $5H_4$ einen Einfluss von $5 \times -10^\circ = -50^\circ$; die Summe

der Einflüsse der Elemente ist daher $124^{\circ} + 29^{\circ},5 - 50^{\circ} = 103^{\circ},5$; davon 69° abgezogen, giebt $34^{\circ},5$, was mit der beobachteten Siedhitze übereinstimmt. Die Ameisensäure $= C_2 H_4 O_4$ siedet bei 99° . Die Summe der Einflüsse der Elemente giebt $31^{\circ} + 59^{\circ} - 10^{\circ} = 80^{\circ}$; davon 69° abgezogen, giebt 11° , das ist 88° weniger, als die Beobachtung verlangt. Wenn ich nun hieraus entnahm, daß im Aether z. B. alle Elemente mit dem Normaleinfluss verbunden sind, in der Ameisensäure aber das eine und andere Element einen veränderten Einfluss ausüben müsse, welcher um 88° mehr beträgt, als der normale, so ist eine solche Ansicht zwar nicht völlig streng gerechtfertigt, aber sie scheint mir jedenfalls eine sehr brauchbare Hypothese, um zu irgend welchen bestimmt auszusprechenden Begriffen über die relativen Siedpunkte der Substanzen zu gelangen, und es lassen sich auch sehr viele Gründe angeben, durch welche diese Hypothese eine große Wahrscheinlichkeit erlangt. Diese Gründe werde ich im Folgenden zu entwickeln versuchen.

§. 21. Der Normaleinfluss der Elemente, wie ich ihn im Vorhergehenden entwickelt habe, ist kein anderer als derjenige, welcher sich durch unmittelbare Vergleichung der Siedpunktdifferenzen mit den entsprechenden Zusammensetzungsdifferenzen als der am häufigsten Wiederkehrende ergibt. Dieser Normaleinfluss der Elemente stimmt merklich mit ihrem *mittleren* überein. Stellt man z. B. alle Substanzen zusammen, welche sich nur durch die Anzahl der Kohlenstoffatome ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, und sucht ihre Siedpunktdifferenzen für jedes C_2 , so wird man im Allgemeinen innerhalb gewisser Grenzen alle möglichen Werthe treffen, aber das arithmetische Mittel all dieser Werthe ist 31° . Weniger genau fällt der mittlere Einfluss des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit ihrem Normalen zusammen. Es scheint mir dieß darauf hinzudeuten, daß der Einfluss des Kohlenstoffs *constanter* ist, als der des Wasserstoffs und Sauerstoffs; daß es aber vorzugsweise der Sauerstoff ist, welcher die beträchtlichsten

Variationen verursacht, geht daraus hervor, daß bei den Kohlenwasserstoffen die beobachteten Siedpunktdifferenzen nur um einige 20° diesseits und jenseits des Normal- und Mittelwerthes schwanken, während dieses Schwanken bei den Oxyden auf mehr als 100° steigt. Nimmt man die Constante, welche man von der Summe der Einflüsse der Elemente abzieht, zu 69° , den Einfluß des Wasserstoffs $=H_4$ zu -10° und des Sauerstoffs $=O_2$ zu $29^\circ,5$, und berechnet man mit diesen Annahmen, welche Einflüsse der Kohlenstoff haben müßte, um die beobachteten Siedpunkte hervorzubringen, so findet man im Mittel abermals 31° . Dies deutet an, daß die Wahl der Constanten zu 69° nicht willkürlich ist, weil sich mit dieser Annahme die mittleren und normalen Einflüsse der Elemente merklich wieder ergeben.

§. 22. Da die Uebereinstimmung der Beobachtung mit obigen Annahmen bei den Kohlenwasserstoffen sehr überraschend ist, so will ich diese Berechnungen hier mittheilen. Ein Beispiel wird die Art der Rechnung hier deutlich machen. Benzin $C_{12}H_{22}$ siedet bei 86° . Für $3H_4$ ist abzuziehen 30° , ferner ist abzuziehen die Constante $=69^\circ$, also zusammen 99° . Um die beobachtete Siedhitze hervorzubringen, müßte nun C_{12} den Siedpunkt von -99° auf $+86^\circ$ erhöhen, also den Einfluß 185° haben, oder C_2 den Einfluß $\frac{185}{6} = 31^\circ$. Ich berücksichtige natürlich nur diejenigen Substanzen, deren Dampfdichte beobachtet wurde, und nehme ihre Aequivalente so an, daß sie in Gasform 4 Volume einnehmen.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Berechn. Einfluß von C_2 .
$C_{32}H_{32}$, Retinol	238° , Walter	24°
$C_{40}H_{64}$, Petrolen	280° , Boussingault	25°
$C_{40}H_{64}$, Colophen	312° , Déville	27°
$C_{32}H_{32}$, Cedren	237° , Walter	27°
$C_{30}H_{32}$, Tereben	135° , Déville	28°
$C_{30}H_{24}$, Paranaphthalin	300° , Dumas	29°

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Berechn. Einfluß von C_2
$C_{21}H_{34}$, Oleen	55°, Frémy	31°
$C_{18}H_{24}$, Retinyl	150°, Gerhardt und Cahours	31°
$C_{26}H_{32}$, Citronenöl	165°, Soubeiran u. Capitaine	31°
$C_{12}H_{12}$, Benzin	86°, Mitscherlich	31°
$C_{14}H_{16}$, Benzoen	108°, Déville	31°
$C_{16}H_{16}$, Cinnamen	140°, Gerhardt und Cahours	31°
$C_{26}H_{38}$, Camphogen	175°, Delalande	31°
$C_{32}H_{64}$, Ceten	275°, Dumas und Péligot	31°
$C_{10}H_{16}$, Kohlenw. B.	50°, Couërbe	32°
$C_{16}H_{20}$, Paramylen	39°, Balard	32°
$C_{18}H_{32}$, Campholen	135°, Delalande	32°
$C_{12}H_{16}$, Kohlenw. C.	83°, Couërbe	32°
$C_{16}H_{32}$, Elaen	110°, Frémy	32°
$C_{26}H_{38}$, Caoutschin	172°, Himly	32°
$C_{26}H_{16}$, Naphthalin	212°, Dumas, Laurent	32°
$C_{20}H_{36}$, Menthen	163°, Walter	32°
$C_{20}H_{40}$, Amilen	160°, Cahours, Balard	33°
$C_{20}H_{32}$, Pomeranzenöl	180°, Soubeiran u. Capitaine	33°
$C_{16}H_{32}$, Naphthen	115°, Pelletier und Walter	33°
$C_{12}H_{20}$, Naphtha	86°, Saussure	34°

Es sind dieß meines Wissens alle Kohlenwasserstoffe, deren Dampfdichte und Siedpunkt beobachtet ist. Einige mit dem Terpentinöl metamere Oele habe ich, um bloße Wiederholungen zu vermeiden, weggelassen. Nur Einen Kohlenwasserstoff habe ich nicht aufgenommen: nämlich das Mesitylen von Kane, $C_{12}H_{18}$, dessen Siedhitze derselbe zu 135°,5 angiebt, und dessen Dampfdichte so bestimmt wurde, daß $C_{12}H_{16}$ im Gasezustand 4 Volume ausmachen soll. Für dieses ergiebt sich $C_2 = 43^\circ$. Hieraus scheint mir mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß in der Bestimmung der Dampfdichte oder der Zusammensetzung desselben ein Fehler liegen müsse; denn es entfernt sich allzu sehr von allen anderen Bestimmungen.

Das Mittel für C_2 aus obigen Werthen ist 31°. Es ist gewiß interessant, zu sehen, in wie engen Gränzen die berechneten Einflüsse des Kohlenstoffs für sämtliche Kohlenwasserstoffe eingeschlossen sind. In viel weitere Grän-

zen fallen diese Werthe, wenn man sie für die Oxyde sucht. Dieß deutet an, daß der Sauerstoff vorzugsweise die Ursache der veränderten Einflüsse ist.

§. 23. Da die normalen Einflüsse der Elemente die mittleren sind, welche sich durch die unmittelbaren Differenzen aus dem Vergleich aller einzelnen Paare ergeben, und zugleich die mittleren, welche sich durch Annahme der Constanten 69° aus den Siedpunkten der einzelnen Substanzen ergeben, so scheint mir hieraus mit großer Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß in den Verbindungen, deren mit den Normaleinflüssen der Elemente und der Constanten 69° berechnete Siedpunkte mit ihren beobachteten übereinstimmen, die Elemente in der That in ihrem Normalzustande verbunden sind; und daß in den Verbindungen, deren so berechnete Siedhitze mit ihrer beobachteten nicht übereinstimmt, das eine und andere Element in einem veränderten, nicht normalen Zustande sich finden müsse. Es scheint mir ferner aus diesen Betrachtungen mit einiger Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen das vorzugsweise constante Element ist, daß jedoch der Wasserstoff und der Sauerstoff vorzugsweise häufig mit veränderten Einflüssen in die Verbindungen eingehen, daß die anormalen Zustände des Wasserstoffs eine verhältnißmäßig nicht sehr beträchtliche, die anormalen Zustände des Sauerstoffs aber eine viel größere Erniedrigung oder Erhöhung des Siedpunkts über den normalen zur Folge haben.

§. 24. Es ist nicht uninteressant zu sehen, welche Verbindungen die Elemente vorzugsweise in ihrem normalen Zustande mit ihrem mittleren Einflüsse auf die Siedhitze enthalten, und welche vorzugsweise einen höheren oder niederen Siedpunkt haben, als der normale ist. In den Kohlenwasserstoffen sind die Elemente im Normalzustande in denjenigen Verbindungen, für welche sich in der vorhergehenden Tabelle der Einfluß von C_2 zu 31° berechnet, oder ihr Siedpunkt weicht wenigstens nur um weniger als 6° von dem normalen ab. Ihrer sind unter 26 Fällen 8.

Weitere acht Verbindungen haben einen Siedpunkt, der um 6° bis 14° höher ist, als der normale; die übrigen zehn Kohlenwasserstoffe zeigen Differenzen, die bis 20° über den normalen und bis mehr als 100° unter den normalen gehen.

§. 25. Unter den Oxyden sind es vorzugsweise die flüchtigen Oele und die Aetherarten, welche durchschnittlich den Normalsiedpunkt haben, oder sich wenigstens nicht sehr weit davon entfernen. Berechnet man mit dem Einfluss von $C_2=31^{\circ}$, von $O_2=29^{\circ},5$, von $H_4=-10^{\circ}$ und mit der Constanten $=69^{\circ}$ die Siedpunkte in der Art, wie ich im §. 20 an zwei Beispielen gezeigt habe, und sucht die Differenzen der so berechneten Werthe gegen die beobachteten, so stellen sich die flüchtigen Oele und einige Körper von unbekannter Constitution in folgende Reihe:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normal-siedpunkt	Differenz.
$C_{32}H_{52}O_2$, Cedernölstearopten	282° , Walter	327°	-45°
$C_{12}H_{20}O_2$, Metaceton	84° , Frémy	97°	-13°
$C_{10}H_{16}O_4$, wasserfreies Lacton	92° , Pelouze	105°	-13°
$C_{20}H_{36}O_2$, Cajeputöl	173° bis 175° , Blanchet und Sell	181°	-6° bis -8°
$C_{20}H_{32}O_2$, Oel aus Mentha Pulegium	182° bis 188° , Kane	197°	-3° bis -9°
$C_{20}H_{24}O_2$, Estragonöl	206° , Gerhard	211°	-5°
$C_6H_{16}O_4$, Methylal	42° , Malaguti	43°	-1°
$C_{20}H_{24}O_2$, Anisstearopten	222° bis 325° , Cahours, 220° , Dum	216°	$+9^{\circ}$ bis 14°
$C_{20}H_{32}O_2$, Campher	204° , Dumas	191°	$+13^{\circ}$
$C_{20}H_{36}O_2$, Camphora de Barros	212° , Péligot	181°	$+31^{\circ}$
$C_{20}H_{40}O_2$, Pfeffermünzstearopten	208° , Dumas 214° , Walter	171°	$+37^{\circ}$ bis 43°

Diese Substanzen sind nicht sehr sorgfältig untersucht; aber man sieht doch, daß sie im Allgemeinen um gleich viel diesselts und jenseits des Normalwerthes schwanken.

§. 26. Die Weinätherarten ordnen sich in folgende Reihe:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_{24}H_{44}O_8$, korksaures Aethyloxyd	230°, Boussingault 260°, Laurent	311°	—51° b. —81°
$C_{16}H_{20}O_6$, milchsaures Aethyloxyd	77°, Lepage	125°	—49°
$C_{24}H_{32}O_4$, cuminsaures Aethyloxyd	240°, Gerhardt und Cahours	282°	—42°
$C_{18}H_{28}O_8$, itaconsaures Aethyloxyd	227°, Crasso	258°	—31°
$C_{16}H_{28}O_8$, Bernsteinäther	214°, d'Arcet, Fehl.	227°	—13°
$C_{22}H_{24}O_4$, Zimmtäther	260°, Marchand	271°	—11°
$C_{18}H_{20}O_4$, Benzoäther	209°, Dumas und Boullay	219°	—10°
$C_{12}H_{24}O_4$, Buttersäureäther	110°, Pelouze und Gélis	116°	—6°
$C_{14}H_{28}O_4$, valeriansaures Aethyloxyd	134°, Otto	137°	—3°
$C_{16}H_{24}O_8$, Aconitäther	236°, Crasso	237°	—1°
$C_{12}H_{20}O_8$, Oxaläther	183° bis 184°, Dumas und Boullay	185°	—1°
$C_6H_{12}C_4$, Ameisenäther	53°, Liebig 56°, Döbereiner	53°	0° bis +3°
$G_8H_{16}O_4$, Essigäther	74°, Dumas und Boullay	74°	0°
$C_{10}H_{20}O_6$, Kohlensäureäth.	125°, Ettling	125°	0°
$C_8H_{20}O_2$, Aether	36°, Gay-Lussac	35°	+1°
$C_{16}H_{32}O_4$, Capronsäureäther	162°, Fehling	158°	+4°
$C_{14}H_{16}O_6$, Brenzschleimäther	208° bis 210°, Maguti	197°	+12°
$C_{20}H_{40}O_4$, Caprylsäureäther	214°, Fehling	200°	+14°

Von diesen achtzehn Aetherarten haben acht völlig den normalen Siedpunkt, weitere sechs differiren diesseits und jenseits des Normalsiedpunkts um 6° bis 14°, nur vier, und diese gehören zu den weniger gut untersuchten, weichen um mehr als 20° von dem Normalsiedpunkt ab. Der Siedpunkt der Weinätherarten fällt daher in der Regel mit dem

Normalsiedpunkt zusammen; für einige derselben liegt der Siedpunkt jedoch beträchtlich niedriger, als der normale.

§. 27. Die Methylätherarten zeigen hingegen die nachfolgenden Relationen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_{16}H_{16}O_6$, salicylsaures Methyloxyd	222° b. 224°, Cahours	228°	-4° bis -6°
$C_{16}H_{16}O_4$, benzoësaures Methyloxyd	198° bis 199°, Dumas und Péligot	198°	0°
$C_3H_8O_1$, ameisensaures Methyloxyd	36° bis 38°, Dumas und Péligot	32°	+5°
$C_3H_{12}O_4$, essigsaures Methyloxyd	58° Dumas u. Péligot	53°	+5°
$C_{10}H_{20}O_4$, buttersaures Methyloxyd	102°, Pelouze und Gélis	95°	+7°
$C_{14}H_{28}O_4$, capronsaures Methyloxyd	150°, Fehling	137°	+13°
$C_{12}H_{20}O_8$, bernsteinsaures Methyloxyd	198°, Fehling	185°	+13°
$C_8H_{12}O_8$, oxalsaures Methyloxyd	161°, Damas und Péligot	143°	+18°

Man sieht, daß der Siedpunkt der Methylätherarten stets nur wenig von dem Normalsiedpunkt abweicht; er liegt jedoch in der Regel um 5° bis 20° höher.

§. 28. Die Amylätherarten gruppieren sich, wie folgt:

$C_{20}H_{34}O_2$, Amyläther	111° bis 112° Balard	161°	-49°
$C_{23}H_{41}O_8$, oxalsaures Amyloxyd	262° Balard	311°	-49°
$C_{14}H_{28}O_4$, essigsaures Amyloxyd	125° Cahours	137°	-12°
$C_{20}H_{30}O_4$, valeriansaures Amyloxyd	196° Balard	200°	-4°

Der Siedpunkt der Amylätherarten liegt in der Regel merklich niedriger, als der Normalsiedpunkt.

§. 29. Substanzen, welche sich dem Aldehyd und Aceton anreihen:

$C_{20}H_{24}O_{22}$, Aldehyd der Cuminsäure, Cuminol	220°, Gerhardt und Cahours	211°	+9°
$C_6H_8O_{22}$, Aldehyd d. Acrolsäure, Acroläin	52°, Redtenbacher	34°	+18°

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normal-siedpunkt.	Differenz.
$C_4H_8O_2$, Aldehyd d. Essigsäure	22°, Liebig	3°	+19°
$C_{12}H_{20}O_2$, Mesityloxyd	120°, Kane	97°	+23°
$C_{10}H_{20}O_2$, Aldehyd der Valeriansäure	96°, Gaultier de Claubry	66°	+30°
$C_{14}H_{12}O_2$, Aldehyd d. Benzoesäure, Bittermandelöl	180°, Laurent	148°	+32°
$C_6H_{12}O_2$, Aceton	56°, Dumas 59°, Robiquet	24°	+22° bis 25°
$C_{11}H_{22}O_2$, Butyron	140° b. 145°, Chancel	108°	+32° bis 37°
$C_{16}H_{28}O_2$, Suberon	186°, Boussingault 178°, Tilley	139°	+39° bis 47°
$C_8H_{16}O_2$, Aldehyd d. Buttersäure	95°, Chancel	45°	+50°
$C_{11}H_{22}O_2$, Aldehyd der Oenanthylsäure, Oenanthol	155° bis 158°, Bussy	108°	+47° bis 50°

Der Siedpunkt der aldehyd- und acetonartigen Verbindungen liegt stets um 10° bis 50° höher, als der normale.

§. 30. Säuren und Alkohole:

$C_{20}H_{34}O_4$, Nelkensäure	43°, Ettling	240°	+3°
$C_{14}H_{12}O_4$, salicylige Säure	182°, Ettling 196°, Piria	177°	+5° bis 19°
$C_{20}H_{24}O_4$, Cuminsäure	250°, Gerh. u. Cah.	240°	+10°
$C_{14}H_{26}O_4$, Oenanthylsäure	148°, Tilley	137°	+11°
$C_{10}H_{12}O_4$, Itaconsäure	212°, Crasso	174°	+38°
$C_{20}H_{36}O_4$, Campholsäure	250°, Delalande	210°	+40°
$C_{11}H_{12}O_4$, Benzoësäure	239°, Mitscherlich	177°	+62°
$C_{18}H_{16}O_4$, Zimmtsäure	290°, Dum. u. Pél.	229°	+61°
$C_{10}H_{24}O_2$, Fuselöl	132°, Dumas 134°, Rieckher	56°	+76° bis 78°
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäure	236° b. 240°, Fehling	158°	+78° bis 82°
$C_3H_{12}O_2$, Alkohol	78°, Gay-Lussac	—7°	+85°
$C_{10}H_{20}O_4$, Valeriansäure	175°, Dum. u. Stafs	95°	+80°
$C_4H_8O_4$, Essigsäure	120°, Dumas 114°, Mitscherlich	32°	+82° bis 88°
$C_2H_4O_4$, Ameisensäure	99°, Liebig 100°, Bineau	11°	+88° bis 89°
$C_8H_{16}O_4$, Buttersäure	164°, Pelouze u. Gél.	74°	+90°
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäure	202° b. 209°, Fehling	116°	+86° bis 93°
$C_3H_8O_2$, Holzgeist	60°, Kane 66°, Dumas	—28°	+88° bis 94°

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_8H_{12}O_8$, Bernsteinsäurehydrat	235°, d'Arcet	143°	+92°
$C_4H_4O_8$, Oxalsäurehydrat	216°, Schlesinger	101°	+115°

Die Siedpunkte aller bis jetzt beobachteten Säuren liegen höher, als der normale. Die Siedpunkte der fetten Säuren und ihrer Alkohole, so wie der Bernsteinsäure und Oxalsäure überschreiten den Normalsiedpunkt um mehr als irgend welche andere organische Substanzen. Die Siedpunkte der Alkohole und fetten Säuren liegen daher im Verhältniß zu ihrer Elementarzusammensetzung höher, als die Siedpunkte aller übrigen organischen Verbindungen; ihr Siedpunkt überschreitet den Normalsiedpunkt im Mittel um 85°. Es scheint, dafs in diesen Säuren und ihren Alkoholen das Eine Atom Sauerstoff $= O_2$ einen nahe vier Mal so grofsen Einfluss auf die Siedhitze ausübt, als das andere Atom der Säuren, und als der Sauerstoff in den Aetherarten.

§. 31. Das *Wasser* bildet in vielen Beziehungen bekanntermassen ein Extrem. Es hat die grösste spezifische Wärme; es hat die grösste Synaphie oder kleinste Cohäsion; es ist in dieser Beziehung durch eine weite Kluft von allen übrigen Körpern getrennt (Frankenheim in d. Ann., Bd. 37, S. 418); es hat von allen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern die kleinste lichtbrechende Kraft; nur flüssige Kohlensäure, Chlor und Cyan gehen ihm noch voran. Das Wasser hat nun auch von allen bis jetzt untersuchten flüchtigen Körpern im Verhältniß zu seiner Zusammensetzung den *höchsten Siedpunkt*. Wasser $= H_2O_2$ siedet bei 100°. Der berechnete Normalsiedpunkt ist -49° ; sein Siedpunkt liegt daher um 149° höher als der normale. Das Wasser ist also auch wegen seiner relativ geringsten *Flüchtigkeit* durch eine weite Kluft von allen übrigen Körpern getrennt. Wenn sein hoher Siedpunkt allein von einem eigenthümlichen Zustande seines Sauerstoffs abhängt, so mufs derselbe genau einen sechs Mal so grofsen Einfluss auf den Siedpunkt haben, als sein normaler ist.

§. 32. Ich fasse noch einmal die Principien, auf wel-

che ich die vorstehenden Betrachtungen gestützt habe, zusammen:

Jedes Element hat einen eigenthümlichen und regelmäßigen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Verbindungen. Nicht in allen Verbindungen ist jedoch der Einfluss eines jeden Elements der gleiche. In verschiedenen Verbindungsgruppen kann ein und dasselbe Element mit verschiedenen Einflüssen enthalten seyn. Die verschiedenartigen Einflüsse, welche einem und demselben Elemente in verschiedenen Verbindungsgruppen zukommen können, unterliegen einer noch zu entwickelnden Gesetzmäßigkeit, über welche ich mir zur Zeit noch keine hypothetische Ansicht entworfen habe. Der Siedpunkt einer Verbindung ist zu betrachten als die Summe der wirklichen Einflüsse ihrer Elemente weniger einer für alle Verbindungen unveränderlichen Constanten.

Ich habe mich bis jetzt enthalten für die einzelnen Elemente in Verbindungen, deren Siedpunkt nicht der normale ist, andere Einflüsse anzunehmen, als die am häufigsten wiederkehrenden normalen und mittleren. Ich habe mich darauf beschränkt, die Unterschiede zwischen den beobachteten und den Normalsiedpunkten nachzuweisen. Nur andeuten wollte ich, daß der Wasserstoff in vielen Verbindungen den Siedpunkt um weniger und um mehr als 10° zu erniedrigen scheint. Eben so scheint der Sauerstoff in den Aldehyden und Alkoholen, und das eine Atom desselben in den fetten Säuren den Siedpunkt um mehr als 29° bis 30° zu erhöhen; während sein Einfluss in den Aetherarten und den sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen der normale zu seyn scheint. Der Kohlenstoff scheint in allen organischen Verbindungen den constantesten Einfluss auf den Siedpunkt zu haben.

Wenn man indessen diesen hypothetischen, noch nicht hinreichend erwiesenen, aber durch vielfache Beziehungen wahrscheinlichen Ansichten auch nicht beipflichten will, so verlieren die vorstehenden Betrachtungen doch nichts an ihrem Interesse; denn sie zeigen zugleich, in welcher Weise die Siedpunkte der einzelnen Körpergruppen von den mitt-

leren Siedpunkten abweichen, welche sich aus ihrer relativen Zusammensetzung berechnen.

Es ist, wie ich schon bemerkt habe, vielleicht noch zu gewagt, sich über die *Art* der veränderten Einflüsse der einzelnen Elemente in verschiedenen Körpergruppen eine bestimmte hypothetische Ansicht zu entwerfen. Wenn man es indessen wagen wollte, so könnte es zunächst nur für den Sauerstoff geschehen, welcher allein sehr beträchtliche Abweichungen des Siedpunkts von dem normalen hervorbringt, und stets nur mit wenigen Atomen in die Verbindungen eingeht. Bemerkenswerth ist nun in dieser Beziehung Folgendes: Die flüchtigen Oele und die Aetherarten gruppieren sich, wie wir gesehen haben, ziemlich gleichmäfsig um den Normalsiedpunkt; die Abweichungen bei diesen Körpern können nicht wohl von ihrem Sauerstoff herrühren. Nimmt man in den Aldehyden und acetonartigen Körpern den Einfluß des Sauerstoffs doppelt so groß an, als in den Aetherarten, so fällt von elf Körpern dieser Art für fünf der beobachtete Siedpunkt mit dem berechneten zusammen, die übrigen sechs schwanken gleichmäfsig um 10° bis 20° über und unter den berechneten Werth. Nimmt man den Einfluß des Sauerstoffs in den Alkoholen und das Eine Atom (O_2) desselben in den fetten Säuren vier Mal so groß an, als in den Aetherarten, so fällt von neun Körpern dieser Art für fünf der beobachtete Siedpunkt mit dem berechneten zusammen, und nur vier derselben weichen um 5° bis 10° von demselben ab. Nimmt man endlich im Wasser den Einfluß des Sauerstoffs sechs Mal so groß als in den Aetherarten, so fällt sein berechneter Siedpunkt mit dem beobachteten zusammen. Wenn hierdurch angedeutet ist, daß die Einflüsse des Sauerstoffs in der That ein Mal, zwei Mal, vier Mal und sechs Mal 29° bis 30° seyen, so muß eine solche Wahrnehmung doch mit der größten Zurückhaltung und Vorsicht ausgesprochen werden. Die vorhandenen Beobachtungen sind noch nicht zahlreich, noch nicht genau genug, um über den Werth oder Unwerth derselben definitiv zu entscheiden.

§. 33. Ich muß mich nun noch über einige Punkte aus-

sprechen, über welche Controversen entstanden sind. Schon in meiner Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen etc.«, habe ich mich §. 1 bis 5 dahin ausgesprochen, daß die Siedpunkte der Verbindungen nur bei gleicher Condensation derselben im gasförmigen Zustande zu vergleichen seyen; daß, wenigstens bei *diesen* Untersuchungen die Aequivalente aller organischen Verbindungen so anzunehmen seyen, daß dieselben in Gasform 4 Volume ausmachen. Kopp's Ansicht ging hingegen dahin, »daß bei analogen Verbindungen, wenn auch verschiedene Paare derselben verschiedene Condensation haben, gleicher Differenz der Zusammensetzung doch immer gleiche Siedpunktdifferenz entspricht, daß z. B. die Aethylverbindungen 19° höher sieden, als die entsprechenden Methylverbindungen, mag man nun Aethyl- und Methylverbindungen vergleichen, die im Gaszustand auf 4 Volume condensirt sind, oder solche, die im Gaszustand auf 2 Volume condensirt sind«.

Die einzige Thatsache, welche meiner Ansicht zu widersprechen schien, war die von Dumas beobachtete Dampfdichte der Essigsäure, welche denselben veranlafte anzunehmen, daß das Atom der Essigsäure in Gasform auf 3 Volume condensirt seyn müsse. Durch das Studium aller übrigen Verbindungen glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, daß auch die Essigsäure in Gasform 4 Volume einnehmen müsse, und daß über die Ursache des Widerspruchs in der von Dumas gemessenen Dampfdichte auf irgend eine Weise sich eine Aufklärung ergeben würde. Kopp seinerseits, welcher der mehrfach von mir bestrittenen Ansicht zugethan war, »daß isomere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit gleiche Siedpunkte haben sollen«, welcher das Vorhandenseyn bedeutsamer Widersprüche gegen diese Annahme zwar anerkannte, aber zugleich bemerkte: »ich weiß sie jetzt nicht zu lösen, ich weiß mir keinen Begriff davon zu machen, wie zwei Körper von gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedpunkte haben können, obschon ich dieß auch nicht geradezu für unmöglich erklären kann« (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 143),

Kopp gesteht ebendasselbst, S. 142, daß er sich die vorhandenen Siedpunktsdifferenzen nicht erklären könne, ohne anzunehmen, daß die Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, eben so wie die Essigsäure, im Dampfzustand auf 3 Volume condensirt sind. — Die Erfahrung hat seitdem vollkommen zu Gunsten meiner Ansicht entschieden, indem Cahours gezeigt hat, daß Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, so wie noch einige andere Substanzen, z. B. Kümmellessenz und Anisessenz, das gemeinsam haben, daß ihre Dampfdichte bei einer Temperatur, welche ihre Siedhitze nicht weit übersteigt, viel zu groß beobachtet wird, daß sie aber mit einer Condensation auf 4 Volume genau übereinstimmt, wenn sie bei Temperaturen gemessen wird, welche hinreichend weit über den Siedpunkt hinausgehen.

Kopp glaubt, gegen meine Ansicht, daß die Siedhitze der Substanzen nur bei gleicher Condensation derselben in Gasform verglichen werden dürfe, auch darin noch einen Widerspruch zu erkennen, daß manche Substanzen von doppelter Condensation, z. B. die oxalsauren und bernsteinsäuren Aethyl- und Methylverbindungen merklich die gleichen Siedpunktsdifferenzen haben, wie analoge Substanzen von einfacher Condensation. Ich habe diesen Einwurf von Einer Seite schon im 64. Bd. dies. Annalen, S. 400 und 401, §. 17, widerlegt; ich muß hier noch von einer anderen Seite auf denselben zurückkommen. Dieser Einwurf kann nämlich überhaupt nur dann von einigem Gewicht erscheinen, wenn man mit Kopp der irrigen Ansicht huldigt, derselben Zusammensetzungsdifferenz können bei solchen Substanzen, welche die heutige Chemie für analoge erkannt hat, nicht verschiedene Siedpunktsdifferenzen entsprechen (diese Ann., Bd. 65, S. 98). Dieser irrigen Ansicht entgegen muß ich vielmehr behaupten, daß es keine einzige Gruppe analoger Substanzen giebt, für welche sich nicht verschiedene Siedpunktsdifferenzen unzweifelhaft nachweisen ließen. Sobald nun diese Thatsache anerkannt ist, verliert der oben erwähnte Einwurf Kopp's alle Bedeutung.

Einen weiteren *directen* Beweis für meine Ansicht, daß

die Siedpunkte der Verbindungen nur bei gleicher Condensation derselben in Gasform vergleichbar sind, glaube ich im Folgenden geben zu können. Verbindet man paarweise alle Kohlenwasserstoffe, deren Dampfdichte gemessen ist (ihre Atomgewichte auf 4 Volume in Gasform bezogen), so oft sich ihre Elementarzusammensetzung nur in den Kohlenstoffatomen unterscheidet, und sucht man die entsprechenden Siedpunktdifferenzen für jedes C_2 , so findet man im Mittel nahe denselben Werth, nämlich 31° etwa, als wenn man auf dieselbe Weise den Mittelwerth für C_2 bei den Kohlenwasserstoffoxyden sucht, oder wenn man ihn bei den Chlorverbindungen, oder auch bei den Stickstoffverbindungen sucht. Stets tritt durchschnittlich eine Erhöhung von etwa 31° ein, wenn zur Elementarzusammensetzung 2 Atome Kohlenstoff hinzutreten. Diese über alle Verbindungsklassen sich erstreckende, sehr merkwürdige Regelmäßigkeit stellt sich aber nur in dem Falle heraus, wenn alle Atomgewichte so angenommen werden, daß sie in Gasform 4 Volume ausmachen. In der regelmäßigen Wiederkehr eines solchen Mittelwerthes liegt zugleich auch der bündigste von allen bis jetzt geführten Beweisen für die Ansicht, daß die Siedhitze der Substanzen von ihrer Elementarzusammensetzung in der That wesentlich abhängt, daß namentlich dem Kohlenstoff ein bestimmter Einfluß auf die Siedhitze zukommt.

§. 34. Eine Controverse ist ferner entstanden über die Frage: ob metamere Substanzen ungleiche Siedhitze haben können oder nicht. Kopp hatte sich früher eine theoretische Ansicht von der Sache gebildet, wonach er sich nicht erklären konnte, wie metamere Substanzen *ungleiche* Siedhitze haben können. Ich hatte mir eine theoretische Ansicht von der Sache gebildet, wonach ich das Gegentheil nicht begreifen konnte, daß Substanzen von wesentlicher chemischer Verschiedenheit identische physische Eigenschaften sollen haben können. Daß die Siedpunkte metamerer Substanzen nicht selten um einige 80° differiren, ist nunmehr auch ohne Zweifel von Kopp anerkannt, seitdem

Cahours nachgewiesen hat, daß die Essigsäure und die ihr analogen Säuren in Gasform auf 4 Volume condensirt sind; denn Essigsäure und ameisensaures Methyloxyd z. B. sind nun auch in Kopp's Augen metamer, was er früher bezweifelte. Die Frage ist also nur noch, ob metamere Substanzen *gleiche* Siedhitze haben können. Ich habe angenommen, sie können es nicht. Ich habe daher die nach den Beobachtungen in einigen wenigen Fällen einander nahe liegenden Siedpunkte metamerer Verbindungen, namentlich des ameisensauren Aethyloxyds nach Liebig's, und des essigsauren Methyloxyds nach Dumas's Beobachtung für verschieden angenommen. Kopp bemerkt mir nun in seiner jüngsten Kritik (diese Annal., Bd. 65, S. 98), daß sowohl Liebig, der eine der genannten Beobachter, als Dumas, der andere derselben, meinen, die Siedpunkte beider Substanzen seyen gleich. Er fügt bei dieser Gelegenheit (ebendasselbst, S. 98) hinzu: »Aber Schröders gilt seine vorgefaßte Meinung sicher mehr als dieses Zeugniss, und er traut sich ein richtigeres Urtheil über die Beobachtungen eines Anderen zu, als diesem selbst.« Diese unfreundliche und zugleich unartige Bemerkung hätte mir Kopp ersparen können, denn ich habe die Meinung von Dumas und Liebig in diesem Betreff einerseits nicht gekannt, andererseits nicht kennen können, da sie meines Wissens nicht öffentlich ausgesprochen ist. Ich bescheide mich gern solchen Autoritäten gegenüber. Gleichwohl kann ihre *Meinung* in der Wissenschaft nicht entscheiden. Thatsache ist, daß die wirkliche *Gleichheit* der Siedpunkte der beiden obengenannten Substanzen durch die bisherigen Beobachtungen *nicht* gehörig, *nicht* sorgfältig constatirt ist. Eine strenge wissenschaftliche Vorurtheilslosigkeit verlangt daher, daß man die völlige Gleichheit dieser Siedpunkte, von denen der eine zu 58° und 62°, der andere zu 53° und 56° beobachtet ist, weder läugne noch behaupte. Da indeß so gewichtige Autoritäten die vorhandenen Beobachtungen anders auslegen, als ich es gethan habe, so werde ich die Discussion über diese Frage nicht fortsetzen, bis eine Revision

der Beobachtungen in der *Absicht* stattgefunden haben wird, zu untersuchen, ob metamere Substanzen in der That gleiche Siedpunkte haben können. Mit dieser Frage steht und fällt bekanntlich auch meine Ansicht, daß die Siedhitze über die Molecularconstitution der Verbindungen in allen Fällen wesentliche Aufschlüsse zu ertheilen geeignet sey. Ich werde daher die Discussion auch über diese Frage bis dahin aussetzen, daß über jene entschieden ist. Nur ein Paar Bemerkungen kann ich bei dieser Gelegenheit nicht unterdrücken. In den Entgegnungen Kopp's auf meine dahin gehörigen Betrachtungen scheint mir derselbe ein viel zu großes Gewicht auf die in der Chemie bisher geltend gemachten Ansichten von der rationellen Constitution der Verbindungen zu legen. Schon jetzt haben meiner Ueberzeugung nach Gerhardt und Laurent gezeigt, daß von diesen Ansichten im Einzelnen wenig oder Nichts Bestand haben wird. Schon aus dem Umstande, daß alle organischen Aequivalente halbirt werden können, folgt dieses. Andererseits haben die genannten Chemiker aber auch keine neuen Ansichten über die rationelle Constitution der Verbindungen aufgestellt, welche allgemein anerkannt worden wären, so daß die Chemie meiner Meinung nach zur Zeit ohne irgend welche für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft genügend begründete Ansichten von der rationellen Constitution der Verbindungen ist. Nimmt man die am besten untersuchten Substanzen, z. B. den Alkohol, so findet man fast so vielerlei Ansichten über seine rationelle Constitution, als es chemische Schulen giebt; eine jede dieser Ansichten hat Gründe für sich; aber eine jede hat auch Gründe gegen sich. Alles was die Chemie in dieser Hinsicht Bleibendes besitzt, sind Analogieen in den Zersetzungsproducten, in den Verbindungsreihen, in den gegenseitigen Reactionen der Substanzen. Aber auch diese Analogieen sind vielfach mangelhaft, vielfach mit Täuschungen untermischt, theils wegen der großen Mannichfaltigkeit von Metamerien, welche die Natur darbietet, namentlich aber wegen des außerordentlichen Einflusses, welchen kleine Beimengungen frem-

der Substanzen selbst in unwahrnehmbarer Quantität auf Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen auszuüben im Stande sind; wegen der Veränderlichkeit aller Reactionen mit der Temperatur, und wegen des Umstandes, daß die Analogieen im strengsten Sinne nur bei *ungleichen* Temperaturen und Pressungen statthaben können, die für alle einzelnen Substanzen andere, aber nicht nur unbekannte, sondern häufig auch nicht erreichbare sind. Es würde sich z. B. eine, bei den jetzigen Hilfsmitteln nicht wahrzunehmende, Analogie zweier Substanzen herausstellen, wenn man die Eine bei gewöhnlicher Temperatur, die andere bei etwa 100° unter 0° der Einwirkung gleicher Agentien aussetzte. Da man das nicht kann, so bleibt die Analogie unerkannt. Ich war deshalb, und bin noch heute der Ansicht, daß das Studium irgend einer den Substanzen *inhärenten physischen* Eigenschaft, die sich *messen* läßt, über die Molecularconstitution der Verbindungen gründlichere und bessere Aufschlüsse geben müsse, als alle aus Zersetzungserscheinungen, Verbindungsweisen und Reactionen abgeleiteten Betrachtungen, da sich alle diese Erscheinungen weder *messen*, noch unter analogen Bedingungen vergleichen, noch von den Einwirkungen unzähliger Zufälle befreien lassen. Eine solche Frucht hoffe ich auch von dem Studium der Siedhitze oder Dampfelasticität und Dampfdichte. Wenn mir aus diesem Studium gleich von vorn herein mit großer Wahrscheinlichkeit hervorging, daß z. B. bei den meisten Alkoholen und ihren entsprechenden Säurehydraten alle Elemente in den am häufigsten wahrzunehmenden Zuständen enthalten sind, mit Ausnahme der Elemente Eines Atomes Wasser $= H_2 O$, und namentlich des darin enthaltenen Sauerstoffs, daß er darin in einem anderen Zustande enthalten seyn müsse, als in den Aetherarten, während die übrigen Elemente sich im gleichen Zustande in beiden Verbindungsreihen finden u. s. f. (§. 16, 18 und die folgenden meiner mehr erwähnten Schrift: „Die Siedhitze etc.“), so war mir damit wenigstens die Aussicht eröffnet, zur Erlangung eines präciseren, eines bestimmte-

ren Wissens über die Molecularconstitution der Verbindungen, als die Annahme von hypothetischen Radicalen, deren Existenz sich nicht erweisen läßt, oder von Substitutionstheorien, wonach z. B. das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielen soll, und dergleichen mehr, je gewähren kann. Solche Theorien haben ihren unbestreitbaren Werth dadurch, daß sie die Motive zu practischen Untersuchungen werden, aber über die Molecularconstitution der Verbindungen, über das innere Wesen derselben enthalten sie keine Wahrheit. Darüber werden uns nur die inhärenten, die physischen und meßbaren Eigenschaften Aufschluß geben.

Ich gestehe übrigens meinem unermüdlichen Kritiker, dem Hrn. Prof. Kopp, gerne zu, daß ich mich durch die Aussicht, die ich eröffnet sah, zu allzugroßer Begeisterung, und in Folge davon in manchen Einzelheiten zu Betrachtungen habe hinreißen lassen, die zwar sehr viel Wahres enthalten mögen, aber doch wenigstens noch zu frühzeitig und zu gewagt erscheinen dürften, und daher keinen Anspruch auf Anerkennung machen konnten. Dahin möchte ich namentlich rechnen, was ich in meiner mehr erwähnten Schrift über die Constitution einiger Kohlenwasserstoffe vermuthungsweise auszusprechen mich verleiten liefs.

§. 35. Zu einem dritten Controverspunkte giebt eine Ansicht von Kopp Anlaß, die er in seiner jüngsten Kritik (diese Ann., Bd. 65, S. 98) wiederholt, wie folgt, ausspricht: »Da nun Schröder glaubt, metamere Substanzen müßten ungleiche, wenn auch nur wenig verschiedene Siedpunkte haben, so verleitet ihn diese vorgefaßte Meinung zu der eben so consequenten als unrichtigen Ansicht: derselben Zusammensetzungsdifferenz können bei analogen Substanzen ungleiche, und zwar nur um sehr wenig verschiedene, Siedpunktsdifferenzen entsprechen« (das, »und zwar nur um sehr wenig verschiedene« ist hier unnöthig, denn diese Verschiedenheiten in den Siedpunktsdifferenzen analoger Substanzen können mehr als 100° betragen). Kopp spricht durch das Angeführte die schon früher von ihm vertheidigte Ansicht aus, daß die Siedpunktsdifferenzen ana-

lo-

loger Substanzen bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz stets genau gleich seyn müssen. Diefs ist nun die »vorgefasste Meinung« Kopp's, welche durch alle bis jetzt bekannten Gruppen analoger Substanzen auf das Bündigste widerlegt wird; sie ist unrichtig, wenn man, wie es bei diesen Untersuchungen nothwendig ist, alle Substanzen auf gleiche Condensation in Gasform bezieht, — sie ist noch unrichtiger, wenn man, wie Kopp, verschiedene Condensationen zuläfst. Dafs sie unrichtig ist, dafür eben habe ich im Bd. 64 dies. Ann., S. 96 bis 112, eine Reihe von Belegen gegeben, indem ich gezeigt habe, dafs alle bis jetzt beobachteten Reihen analoger Substanzen, welche sich um Ein oder mehrere Aequivalente des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, in Rücksicht auf ihre Siedpunktsdifferenzen in *mehrere* Gruppen zerfallen, wenn man dieselben unbefangen, ohne alle theoretische Ansicht, selbst in Rücksicht auf die Condensation in Gasform, nach ihren beobachteten Siedpunktsdifferenzen zusammenstellt. Ich habe z. B. gezeigt, dafs die Siedpunkte der Säurehydrate und der entsprechenden Aethylätherarten in Einer Gruppe um 46° , in einer anderen um 30° bis 32° differiren, dafs viele andere Differenzen aber weder der einen noch der anderen Gruppe angehören können; ich mufs jedoch hier auf jenen Aufsatz verweisen. An sieben Stellen hält mir nun Kopp, Bd. 65, S. 89 bis 101, dieser Annalen, ungefähr in der gleichen freundlichen Weise, wie in der oben citirten Stelle, eine »vorgefasste Meinung« vor, in seiner Kritik eines Aufsatzes, in welchem ich mich jeder theoretischen Ansicht, selbst der gegründetsten in Betreff der Condensationen in Gasform, enthalten habe, blofs um empirisch die Gruppen zu suchen, in welche die Siedpunktsdifferenzen analoger Substanzen zerfallen, und Kopp's »vorgefasste Meinung« (ohne das unfreundliche Wort zu brauchen), dafs diese Differenzen stets gleich seyen, zu widerlegen. Ich werde den Beweisen, die ich a. a. O. gegeben habe, jetzt noch neue hinzufügen.

§. 36. Die Anzahl der Amylätherarten, welche unter
Poggendorff's Annal. Bd. LXVII.

sucht sind, hat sich indessen vermehrt. Sie zerfallen im Vergleich zu den entsprechenden Aethylätherarten wenigstens in drei bestimmt verschiedene Gruppen; bei vorurtheilsloser Betrachtung in noch mehrere.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Essigsäures Aethyloxyd	71°, Thénard; 74°, Dumas	51° bis 54°
Essigsäures Amyloxyd	125°, Cahours	
Alkohol	78°, Gay-Lussac	54° bis 56°
Fuselöl	132°, Dumas und Cahours	
	134°, Rieckher	
Aethyljodid	65°, Gay-Lussac	55°
Amyljodid	120°, Cahours	
Essigsäure	114°, Mitscherlich	55° bis 61°
	120°, Liebig	
Valeriansäure	175°, Dumas und Stafs	
Essigsäures Aethyloxyd	71°, Thénard; 74°, Dum.	60° bis 63°
Valeriansäures Aethyloxyd	134°, Otto	
Valeriansäures Aethyloxyd	134°, Otto	62°
Valeriansäures Amyloxyd	196°, Balard	

Die Unterschiede in den Siedpunktsdifferenzen sind hier nicht so groß, daß man die genannten Paare nicht in Eine Gruppe setzen könnte. Meine Ansicht ist es zwar nicht, daß obige Differenzen alle völlig gleich seyn müssen; ich glaube, daß sie wirklich um so viel differiren, als die Beobachtungen andeuten, um 5° bis 8° etwa. Mag man darüber anderer Meinung seyn, so kann man doch für die nachfolgenden Paare nicht die gleiche Siedpunktsdifferenz annehmen.

Aldehyd	22°, Liebig	74°
Valeraldehyd	96°, Gaultier de Claubry	
Salpetrigsäures Aethyloxyd	16°, Liebig; 21°, Dumas	75° bis 80°
Salpetrigsäures Amyloxyd	96°, Balard	
Aethylmercaptan	36°, Liebig	81° bis 89°
Amylmercaptan	117°, Krutzsch; 125°, Bal.	

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Chloräthyl	11°, Thénard	91°
Chloramyl	102°, Cahours	

Es liegt doch wahrlich auf platter Hand, daß die Siedpunktsdifferenz bei diesen Paaren eine grössere ist, als bei den vorübergehenden. Nach Kopp soll nun der Siedpunkt der Aethyl- und Amylverbindungen *stets* um 57° differiren, d. i. $3 \times 19^\circ$ für 3 Atome C_2H_5 , um welche sich diese Verbindungen ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden. Die beiden letzteren Paare waren Kopp bekannt. »Den Grundsätzen gemäß, die Kopp in einem solchen Falle leiten, schließt er — nicht, daß seine vorgefasste Meinung irrig sey, sondern, daß die Thatsachen, die seiner vorgefassten Meinung widersprechen, unrichtig seyen« (Kopp, Bd. 65, S. 97 d. Ann.; ich habe nur den Namen Schröder in Kopp verändert, sonst wäre mir eine so unfreundliche Aeußerung nicht in den Sinn gekommen).

In Betreff des Chloramyls, dessen hoher Siedpunkt nicht mit Kopp's vorgefasster Meinung übereinstimmt, bemerkt derselbe in der That (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 50, S. 136): »Wenn das Chloramyl in Dampfform eine andere Condensation zeigt, als das Chloräthyl, so ist die Abweichung erklärlich«. Die Beobachtung von Krutzsch für Amylmercaptan giebt ebenfalls eine zu große Differenz nach Kopp's vorgefasster Meinung; er bemerkt (a. a. O. S. 135): »Aus Krutzsch's Mittheilungen scheint indeß hervorzugehen, daß diese Bestimmung nicht an der reinen Verbindung gewonnen wurde, sondern an einem Präparate, für welches die Analyse fast ein halb Procent Wasserstoff in Vergleich mit der Berechnung zu wenig gab, und somit scheint diese Angabe nicht geeignet, die Constanz der Siedpunktsdifferenz zwischen den entsprechenden Amyl- und Aethylverbindungen zu widerlegen«. Seitdem hat nun Ballard die Bestimmung am reinen Präparate wiederholt, und findet den Siedpunkt noch *höher*. Wird es auch jetzt noch ein Mittel geben, die Unsicherheit der Beobachtungen zu

Hülfe zu rufen, damit die Constanz der Siedpunktsdifferenzen nicht widerlegt werden könne? Mir scheint, diese müßte doch erst bewiesen seyn, ehe sie zu widerlegen wäre. Aber sie war nie bewiesen, sondern meiner Ansicht nach von Anfang widerlegt, und wird um so gründlicher widerlegt werden, je besser und zahlreicher die Beobachtungen seyn werden.

Die vier vorhergehenden Paare scheinen selbst wieder in zwei Gruppen zu zerfallen, sie lassen sich nicht wohl vereinigen. Eine dritte, oder vierte, oder vielleicht fünfte Gruppe bilden endlich die folgenden Paare, welche in Gasform die doppelte Condensation zeigen, deren Siedpunktsdifferenz also halbiert werden muß, wenn sie mit den vorhergehenden vergleichbar werden soll.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Aethyläther	36°, Gay-Lussac	$\frac{75 \text{ bis } 76}{2} = 37^\circ \text{ b. } 38^\circ$
Amyläther	111° bis 112°, Balard	
Oxalsäures Aethyloxyd	183° b. 184°, Dumas u. Boull.	$\frac{78 \text{ bis } 79}{2} = 39^\circ$
Oxalsäures Amyloxyd	262°, Balard	

Ist auch hier nur eine Unsicherheit der Beobachtungen die Ursache, daß sich diese Gruppe von allen vorhergehenden Paaren gänzlich unterscheidet? —

§. 37. Einen recht sprechenden Beweis, daß die Siedpunktsdifferenzen analoger Verbindungen von gleicher Zusammensetzungsdifferenz *nicht* constant sind, liefert der Vergleich der Aldehyde mit ihren entsprechenden Säuren.

Aldehyd d. Oenanthyls.	155° bis 158°, Bussy	-7° bis -10°
Oenanthylsäure	148°, Tilley	
Aldehyd d. Cuminsäure	220°, Gerhardt u. Cahours	30°
Cuminsäure	250°, Gerhardt u. Cahours	
Aldehyd d. Benzoësäure	180°, Laurent	59°
Benzoësäure	239°, Mitscherlich	
Aldehyd d. Buttersäure	95°, Chancel	69°
Buttersäure	164°, Pelouze und Gélis	
Aldehyd der Valerians.	96°, Gaultier de Claubry	79°
Valeriansäure	175°, Dumas und Stafs	

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Aldehyd der Essigsäure	22°, Liebig	92° bis 98°
Essigsäure	114°, Mitscherl.; 120°, Lieb.	
Aldehyd der Chloressigsäure, Chloral	94°, Dumas	101° bis 106°
Chloressigsäure	195° bis 200°, Dumas	

Diese sämtlichen Paare unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung um 2 Atome Sauerstoff; sie sind, so weit ihre Dampfdichte beobachtet ist, sämtlich auf 4 Volume in Gasform condensirt, und diejenigen von den genannten Substanzen, bei welchen die Dampfdichte nicht beobachtet ist, haben allen Analogien zufolge die gleiche Condensation. Die genannten Paare sind so sicher analoge Körper, als irgend welche andere; aber nur zwei Differenzen, nämlich die von Essigsäure und Chloressigsäure mit ihren Aldehyden, stimmen überein, alle anderen sind verschieden und liegen um 116° aus einander. Ist auch hier die Unsicherheit der Beobachtungen groß genug, um anzunehmen, die vorstehenden Widersprüche seyen nicht geeignet, Kopp's Entdeckung, daß analoge Substanzen stets gleiche Siedpunktdifferenzen haben, zu widerlegen? — Aber vielleicht wird Kopp's vorgefaßte Meinung hier die Erklärung abgeben, die genannten Substanzen seyen nicht analog? —

Kopp hat das unstreitige Verdienst; auf die häufige Uebereinstimmung der Siedpunktdifferenzen analoger Substanzen zuerst die Aufmerksamkeit gehörig hingelenkt zu haben; daß diese Uebereinstimmung *beständig* sey, war jedoch von Anfang an nichts anderes, als eine vorgefaßte Meinung, und ist mir auch niemals anders erschienen.

§. 38. Ich muß nun noch einmal auf einen anderen, mit den vorhergehenden Betrachtungen im nächsten Zusammenhange stehenden Controverspunkt zurückkommen. Ich habe schon in meiner Schrift: „die Siedhitze etc.“, §. 34, darauf aufmerksam gemacht, daß die entsprechenden Aethyl- und Methylätherarten in ihren Siedpunkten regelmäßig um

weniger sich unterscheiden, als die analogen Verbindungen der Essigsäure und Ameisensäure. In diesen Annalen, Bd. 64, S. 96 bis 102, habe ich die gleiche Bemerkung wiederholt: dafs die ameisensauren und essigsauren Verbindungen eine Differenz von 21° zeigen, während die Aethyl- und Methylätherarten nur um 16° etwa differiren. Die Differenz 21° für jedes C_2H_4 , um welches sich analoge Substanzen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, habe ich auch noch für die Buttersäure und ihre Verbindungen, so wie für mehrere andere Fälle nachgewiesen. Diefs ist es nun hauptsächlich, was Kopp in seiner mehrerwähnten jüngsten Kritik *wiederholt* bestreitet. »Warum«, sagt er, »häuft Schröder unnöthige Annahmen? warum will er nachweisen, dafs der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_4 verschiedene Siedpunktsdifferenzen, im Werthe von 16° und 21° , angehören können?« »Diese Behauptungen, dieses scheint mir aufer Zweifel, sind nicht die Früchte eines aufmerksamen und unbefangenen Studiums der Beobachtungen, sondern die einer vorgefafsten Meinung«. Ich werde zeigen, dafs das Umgekehrte die Wahrheit ist.

Zunächst habe ich zu bemerken, dafs mich Kopp in seiner Entgegnung mit Recht darauf aufmerksam macht, dafs ich Mitscherlich's Beobachtung des Siedpunkts der Essigsäure zu 114° nicht gehörig berücksichtigt hätte. Wenn Mitscherlich's Beobachtung des Siedpunkts 114° , die meiner Aufmerksamkeit entgangen war, genauer ist, als die Beobachtung von Dumas und von Liebig zu 120° , so unterscheiden sich Ameisensäure und Essigsäure allerdings eben so, wie eine grofse Zahl von Methyl- und Aethylätherarten. In diesem speciellen Falle bleibt die Frage also *unentschieden*. Diefs ändert aber nichts an der Richtigkeit meiner allgemeinen Wahrnehmung, dafs einer Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_4 in den Säurehydraten und ihren Aetherverbindungen in der Regel und im Durchschnitt die Siedpunktsdifferenz 20° bis 22° entspricht, während die Siedpunkte analoger Methyl- und Aethylätherarten *stets* weniger, und in der Regel wie im Durchschnitt

nur 11° bis 16° differiren. Um mich zu widerlegen, hebt Kopp die einzige Säure heraus, von der ich nie verkannt habe, dafs sie allein von der Regel, die ich wahrgenommen habe, in etwas abzuweichen scheint, nämlich die Valeriansäure. »Der Siedpunkt der Ameisensäure $= C_2H_4O_2$ «, sagt er, »ist 99° , der des Valeriansäurehydrats $= C_2H_4O_4 + 4(C_2H_4)$ ist 175° ; die Siedpunktsdifferenz ist also 76° für die Zusammensetzungs-differenz $4(C_2H_4)$, die für C_2H_4 ist also 19° «. Da ich nun für C_2H_4 die Siedpunktsdifferenz 21° aus dem Verhältnifs der ameisen-sauren und essig-sauren, so wie der buttersauren und anderer Verbindungen entnehme, bemerkt mir Kopp (diese Ann., Bd. 65, S. 94): »So meint Schröder, indem er zu gleicher Zeit den Fehler begeht, von kleinen Differenzen auf gröfsere zu schliessen, was er für sicherer zu halten scheint, als wenn ein Anderer von grofsen Differenzen auf kleine schliest etc.« Ich habe das *nicht* gethan, da ich die Valeriansäure nicht in Eine Reihe mit der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure gestellt habe. Ich befolge aber jetzt den ganz vortrefflichen Rath Kopp's, von gröfsen Differenzen auf kleinere zu schliessen, so wie ich es schon früher von Seiten der Buttersäure gethan hatte, weil seitdem die Capronsäure und die Caprylsäure beobachtet sind, welche mit jenen anderen Säuren in Eine Reihe gehören. Es ergeben sich folgende Relationen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_2H_4O_2$, Ameisensäure	99° , Liebig	$\frac{103b.110}{5} = 21^{\circ}b.22^{\circ}$
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäure	202° bis 209° , Fehling	
$C_2H_4O_2$, Ameisensäure	99° , Liebig	$\frac{137b.141}{7} = 20^{\circ}$
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäure	236° bis 240° , Fehling	
$C_6H_{12}O_4$, ameisen-sau-res Aethyloxyd	53° , Liebig 56° , Döbereiner	$\frac{106b.109}{5} = 21^{\circ}b.22^{\circ}$
$C_{16}H_{32}O_4$, capronsau-res Aethyloxyd	162° , Fehling	
$C_6H_{12}O_4$, ameisen-sau-res Aethyloxyd	53° , Liebig 56° , Döbereiner	$\frac{158b.161}{7} = 22^{\circ}b.23^{\circ}$
$C_{20}H_{40}O_4$, caprylsau-res Aethyloxyd	214° , Fehling	

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_4H_8O_3$, Ameisensaures Methoxyd	36° bis 38°, Dumas und Péligot	$\frac{113}{5} = 22^\circ$ bis 23°
$C_{14}H_{28}O_4$, capronsaures Methoxyd	150°, Fehling	

Der Schluss von größeren Differenzen auf kleinere bestätigt also vollkommen meine Ansicht. Aber Kopp hat ohne Zweifel diese Beobachtungen noch nicht gekannt, sonst würde er mir nicht auf die angegebene Weise erwiedert haben? — Man irrt. Wenige Seiten weiter (a. a. O. S. 99) sagt er: »Die Ansicht, die ich entwickelte, dafs analoge Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung um $x \cdot (C_4H_4)$ verschieden sind, in der Regel um $x \cdot 19^\circ$ differirende Siedpunkte haben, bestätigen neuere Beobachtungen fortwährend. Das Ameisensäurehydrat siedet bei 99° ; für das Capronsäurehydrat würde also der Siedpunkt $99 + 5 \times 19 = 194^\circ$, für das Caprylsäurehydrat der Siedpunkt $99 + 7 \times 19 = 232^\circ$ zu erwarten seyn. Fehling hat für das erstere 202° , für das letztere 236° beobachtet«. Nicht nur wendet hier Kopp seine irrige vorgefasste Meinung auf neue Beobachtungen an, ohne sie mit Rücksicht auf meine entgegenstehende Ansicht, die er so eben bekämpft, zu prüfen, sondern er giebt auch die Beobachtungen nicht völlig gewissenhaft wieder. Fehling hat den Siedpunkt der Capronsäure *nicht* zu 202° beobachtet, sondern er sagt, sie kommt bei 202° in's Sieden, der Siedpunkt steigt bald bis 206° und 209° , und bei dieser Temperatur geht bei weitem der größte Theil der Säure über. Von der Caprylsäure sagt er, sie siedet bei 236° , der Siedpunkt steigt, während der größte Theil überdestillirt, auf 238° , und endlich auf 240° .

Vergleicht man nun andererseits alle entsprechenden Methyl- und Aethylätherarten mit Rücksicht auf ihre Condensation in Gasform, so erhält man für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_4 nach der Reihe die nachfolgenden Siedpunktsdifferenzen, 8° , 8° , 9° bis 10° , 11° bis 12° , 12° , 13° bis 16° , 15° bis 17° , 12° bis 18° , 14° bis 18° ,

15°, 16°, 15° bis 25°, 19°. Das Mittel ist 14°; die äußersten Gränzen sind 8° und 19°. Während sie also bei den Säurehydraten und ihren Aetherverbindungen, wenn man, wie Kopp mit Recht verlangt, aber nicht selbst befolgt, von den größeren Differenzen auf die kleineren schließt, 20° bis 23° ist, während die *kleinste* dort beobachtete Differenz doch noch 19° ist, nämlich für die Valeriansäure, deren Ausnahmstellung ich stets anerkannt habe, die mittlere Differenz aber 21°, so ist bei den Aethyl- und Methylätherarten die *größte* überhaupt beobachtete Differenz nur 19°, die mittlere aber 14°. Behaupten wollen, daß diese Differenzen identisch seyen, kann nur einer vorgefaßten Meinung zu lieb geschehen; einem Anderen, welcher diese Unterschiede unbefangen wahrnimmt, ohne sich dieselben erklären zu können, vorwerfen, daß er nur einer vorgefaßten Meinung zu lieb nicht vorhandene Unterschiede »nachweisen wolle«, zeigt eben so sehr von Verblendung, als es ungerechterweise geschieht.

§. 39. Es giebt noch einen anderen Weg, die Thatsache festzustellen, daß der Kohlenwasserstoff C_2H_4 als Bestandtheil der Säuren eine *größere* Erhöhung des Siedpunkts hervorbringt, als wenn derselbe Bestandtheil eines Aethers ist. Es giebt jetzt sechs Paare von metameren Substanzen, zusammengesetzten Aetherarten, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Dampfdichtigkeit sich nur dadurch unterscheiden, daß die Eine Substanz jedes Paares mehr Atome des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 als Bestandtheil ihrer Säure enthält, als die andere, und eben so viele Atome des gleichen Kohlenwasserstoffs weniger als Bestandtheil ihres Aethers, als die andere. In allen diesen Fällen, ohne Ausnahme, ist der Siedpunkt der ersteren *höher* beobachtet worden, als der Siedpunkt der letzteren. Ich stelle diese metameren Paare hier zusammen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_6H_{12}O_4$, ameisensaures Aethyloxyd	53°, Liebig; 56°, Döberein.	2° bis 9°
$C_6H_{12}O_4$, essigsaures Methyloxyd	58°, Dumas und Peligot 62°, Reichenbach	
$C_{14}H_{28}O_4$, essigsaures Amyloxyd	125°, Cahours	9°
$C_{14}H_{28}O_4$, valerians. Aethyloxyd	134°, Otto	
$C_{14}H_{28}O_4$, essigsaures Amyloxyd	125°, Cahours	25°
$C_{14}H_{28}O_4$, caprons. Methyloxyd	150°, Fehling	
$C_{14}H_{28}O_4$, valerians. Aethyloxyd	134°, Otto	16°
$C_{14}H_{28}O_4$, caprons. Methyloxyd	150°, Fehling	
$C_{20}H_{40}O_4$, valerians. Amyloxyd	196°, Balard	18°
$C_{20}H_{40}O_4$, capryls. Aethyloxyd	214°, Fehling	
$C_{12}H_{20}O_8$, oxalsaur. Aethyloxyd	183 b. 184°, Dum. u. Boullay	14° bis 15°
$C_{12}H_{20}O_8$, bernsteins. Methyloxyd	198°, Fehling	

In allen vorstehenden Paaren metamerer Substanzen enthält stets die vorausgehende zusammengesetzte Aetherart weniger Atome des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 in ihrer Säure, mehr in ihrem Aether, als die nachfolgende zusammengesetzte Aetherart. Stets ist auch der Siedpunkt der vorausgehenden zusammengesetzten Aetherart *niedriger* beobachtet worden, als der Siedpunkt der nachfolgenden. Berechnet man, um wie viel der Einfluss von C_2H_4 gröfser ist, wenn es Bestandtheil der Säure, als wenn es Bestandtheil des Aethers ist, so findet man nach der Reihe um 5°, 3°, 6°, 16°, 6°, 7°, aus obigen Relationen, im Mittel um 7°. Nimmt man den Einfluss von C_2H_4 als Bestandtheil der Säuren zu 21°, wie ich es gethan habe, so berechnet sich der Einfluss von C_2H_4 als Bestandtheil des Aethers zu 14°; das ist aber genau der Mittelwerth aus allen Siedpunktsdifferenzen der entsprechenden Methyl- und Aethylätherarten. Nach Kopp's vorgefafster Meinung sollen nun die Siedpunkte aller obigen Paare völlig gleich seyn, obgleich sie stets in gleichem Sinne differiren, und obgleich diese Differenzen bis zu 25° gehen. Zu seiner Stütze ruft er die Meinung von Liebig und Dumas zu Hülfe. So gern ich mich nun solchen Autoritäten gegenüber bescheide, so kann ich doch nicht umhin, zu bemer-

ken, daß mir aus dem Zusammenhang aller vorstehenden Relationen, ihrer Meinung entgegen, die *Ungleichheit* der Siedpunkte metamerer Substanzen erwiesen scheint.

§. 40. Ich habe von Anfang bestritten, daß Verbindungen, welche die heutige Chemie analoge nennt, stets gleiche Siedpunktsdifferenzen haben. Ich habe dies namentlich 1843 auch aus der Rücksicht gethan, weil bei den deshalb gegebenen Untersuchungen nicht die gehörige Rücksicht auf die Condensationen in Gasform genommen war. Niemals aber habe ich »Regelmäßigkeiten in den Siedpunkten organischer Verbindungen« bestritten, wie mir Kopp, Bd. 65, S. 97 dieser Annalen, vorwirft.

Man wird aber fragen, was ich mir denn nun für eine Vorstellung von den häufig gleichen Siedpunktsdifferenzen mache, wenn sie bei analogen Verbindungen gleichwohl sehr verschieden seyn können? —

Ich lege auf die Ansicht, welche ich mir in dieser Beziehung gemacht habe, keinen großen Werth, sofern sie nicht durch Thatsachen von der Zukunft bestätigt werden sollte. Meiner jetzigen Ansicht nach wird die Schwierigkeit, sich von diesen verschiedenen Siedpunktsdifferenzen analoger Verbindungen einen Begriff zu machen, durch die Entdeckung zahlreicher, bis jetzt nicht beachteter oder nicht bekannter Metamerien ihre Lösung finden. Man wird z. B. eine Säure finden, welche der Valeriansäure metamer ist, welche mit ihr vielfache Eigenschaften nahe gemein hat, und welche sich zur Ameisensäure vollkommen eben so verhält, wie die Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure und Caprylsäure, was bei der jetzt bekannten Valeriansäure nicht ganz der Fall ist. Ich möchte das in diesem speciellen Falle nicht voraus verkündigen, aber ich halte solche Metamerien für möglich und für wahrscheinlich. Beobachtungen, welche auf das Vorhandenseyn von Metamerien hindeuten, bei welchen nur geringe Siedpunktsdifferenzen stattfinden, liegen in Menge vor. Es begegnet häufig, daß Substanzen ihre physischen Eigenschaften ändern, wenn sie aus Verbindungen ausgeschieden werden. Terpentinöl und Dragonöl z. B. verbinden sich mit Schwefelsäure. Aus dieser Verbindung aus-

geschieden, haben sie sich in metamere und isomere Substanzen verwandelt. Metamerien scheinen sich bilden zu können bei unzähligen katalytischen Einflüssen, während der Destillation in Berührung selbst nur mit dem Glase. Die meisten organischen Verbindungen hat man nur nach Einer Präparationsmethode erhalten, oder näher untersucht. Ihre physischen Eigenschaften hat man meist zu wenig geprüft, und namentlich in Betreff der Siedpunktsbestimmungen hat man sich allzusehr mit nur annähernden Uebereinstimmungen begnügt, auf kleinere Unterschiede in den beobachteten Siedpunkten oft fälschlich für identisch gehaltener Substanzen kein gehöriges Gewicht gelegt, der Ursache derselben nicht näher nachgeforscht. Eine große Zahl von Metamerien kann daher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen seyn.

Solche und viele andere Betrachtungen machen mich geneigter, von Verbindungspaaren dann anzunehmen, daß sie völlig analog sind, wenn ihre physischen Eigenschaften, z. B. ihre Siedpunkte, die gleiche gesetzmäßige Relation zeigen, als umgekehrt, Verbindungspaare für völlig analog zu halten, welche die heutige Chemie als solche annimmt, wenn gleich ihre Siedpunkte in ungleichem Verhältnisse stehen.

§. 41. Ich habe noch mit ein Paar Worten die sonderbaren Ideen zu berühren, welche Löwig in Betreff der Siedpunkte der organischen Verbindungen in diesen Annalen, Bd. 64, S. 578 bis 523, aufstellt. Ich habe schon am Schlusse meiner jüngsten Abhandlung, S. 403 desselben Bandes dieser Annalen, ausgesprochen, auf welchem Grundirrtum seine Ansichten, wie er sie in seiner organischen Chemie niedergelegt hat, beruhen. Da sie sich seitdem reproducirt haben, so muß ich es deutlicher thun, als dort. Um ihre Nichtigkeit darzuthun, dazu genügt eine kleine Bemerkung:

Wenn man die Siedpunkte der organischen Verbindungen in Fahrenheit'schen Graden ausdrückt, und Löwig's Rechnungen Schritt für Schritt wiederholt, so treffen alle die Regelmäßigkeiten nicht mehr ein, welche er entdeckt hat. Diefs genügt. Auf Einzelheiten einzugehen, ist überflüssig.

(Die normalen Einflüsse der Elemente, welche ich abgeleitet habe, berechnen sich in Fahrenheit'schen Graden für C_2 zu 56° , für O_2 zu 53° , für H_4 zu -18° ; die Constante, welche von der Summe der Einflüsse der Elemente abzuziehen ist, wird nach Fahrenheit'scher Scala $=92^\circ$.)

Eine ähnliche Bemerkung, wie die obige, muß ich hier gelegentlich in Betreff von Löwig's Theorie der Atomvolumen der flüssigen organischen Verbindungen machen.

Das Princip, welches ich im Jahre 1840 (diese Annalen, Bd. 50, S. 554) aufgestellt habe, ist:

Das Atomvolum einer Verbindung ist die Summe der Volume, welche ihren Elementen zukommen. Jedes Element existirt jedoch in verschiedenen Verbindungsgruppen in ungleichen Condensationszuständen etc. Das Gesetz, welches ich für die verschiedenen Condensationszustände jedes Elementes damals glaubte aufstellen zu können, ist mit Recht als noch nicht hinreichend erwiesen nicht anerkannt worden. Im Uebrigen hat sich das von mir aufgestellte Princip seitdem vielfach fruchtbar erwiesen.

Löwig nimmt nun jenes Princip nicht nur, sondern auch das Condensationsgesetz an, wie ich es damals aufgestellt hatte. Er fügt noch das neue, und nach dem jetzigen Stande unseres Wissens irrige Princip hinzu, daß die Atomvolumen der organischen Verbindungen in einfachen Verhältnissen zu ihren Atomgewichten stehen.

Aber wie wendet er nun das obige Princip an?

Ein Atom Sauerstoff soll, seinen Ansichten zufolge, z. B. in der Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure u. s. w., auf das Volum Null condensirt seyn! Dieses Volum addirt er dann in aller Form zu den mit den Atomgewichten in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen der übrigen Elemente! Das ist so sehr ein Unsinn an sich selbst, daß man ihn zu seiner Widerlegung nur herauszuheben braucht.

Vor einer solchen Anwendung möchte ich das von mir aufgestellte, sehr fruchtbare Princip feierlich verwahren.

Mannheim, den 27. Juli 1845.

V. *Ueber die Natur des Ozons;*
von C. F. Schoenbein.

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs zur Bildung des Ozons auf chemischem Wege die Anwesenheit von freiem Wasser und freiem Sauerstoff unerläfslich nothwendig ist, dafs das Ozon, in welcher Weise es auch hervorgebracht worden, bei einer gewissen Temperatur zerstört wird, und ich habe ferner in der neueren Zeit dargethan, dafs in einer grofsen Anzahl von Fällen dasselbe gerade so sich verhält, wie die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers. Aus diesen und anderen Gründen suchte ich es wahrscheinlich zu machen, dafs das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs oder vielmehr eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff sey.

Die HH. De la Rive und Marignac haben nun in neuester Zeit das höchst interessante Resultat erhalten, dafs möglichst sorgfältig getrockneter Sauerstoff, der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen, Ozon liefert. Aus dieser Thatsache haben die Genfer Naturforscher den Schlufs gezogen, dafs das Ozon nichts anderes sey als Sauerstoff, der durch die Elektrizität in einen eigenthümlichen Zustand versetzt worden sey, in welchem dieses Element chemische, physikalische und physiologische Eigenschaften besitze, wesentlich verschieden von denen, die es in seiner natürlichen Beschaffenheit zeigt.

Diese Folgerung, wie einfach und bündig sie auch erscheinen mag, ist andererseits dennoch wieder so außerordentlich, dieselbe würde, wenn zulässig und gegründet, so weit gehenden Vermuthungen Raum geben, dafs ich nicht umhin kann, über die fragliche Annahme einige Bemerkungen zu machen.

Es ist zwar schon oft die Behauptung ausgesprochen worden, dafs die Elektrizität das Vermögen habe, auf das

chemische Verhalten einfacher Körper einen verändernden Einfluß auszuüben, z. B. die Oxydirbarkeit derselben zu vermindern oder gar aufzuheben u. s. w.; meines Wissens liegt indessen keine einzige Thatsache vor, welche die Richtigkeit der erwähnten Behauptung außer Zweifel stellte; denn die sogenannte Passivität der Metalle, das Schützen derselben durch Volta'sche Mittel u. s. w., lassen eine ganz andere Erklärung zu. So weit unsere Kenntnisse über die chemische Einwirkung der Elektrizität auf Elementarstoffe gehen, berechtigen sie, nach meinem Dafürhalten, durchaus nicht zu der Annahme, daß die chemischen Eigenschaften dieser Körper durch elektrischen Einfluß auch nur vorübergehend verändert werden können; diese Kenntnisse machen es im Gegentheil mehr als nur wahrscheinlich, daß ein elektrisch erregter, in unverbundenem Zustande existirender einfacher Körper in chemischer Hinsicht gerade so sich verhält, wie derselbe es im natürlichen Zustande thun würde. Hätte es daher mit der in Rede stehenden Folgerung der Genfer Gelehrten seine Richtigkeit, so würden wir in der Umänderung des Sauerstoffs, bewerkstelligt durch die Elektrizität, eine Thatsache kennen gelernt haben, ganz einzig in ihrer Art; eine Thatsache, die nicht viel weniger als die Möglichkeit bewiese, daß ein Urstoff in einen anderen umgewandelt werden könne; denn Ozon und Sauerstoff sind in vielen ihrer chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften so wesentlich verschieden von einander, als es nur immer zwei ungleichartige Stoffe seyn können.

Es ist wahr, die neuere Chemie hat uns mit einer Reihe von Thatsachen bekannt gemacht, aus welchen erhellt, daß unter gegebenen Umständen derselbe für einfach gehaltene Körper in verschiedenen Zuständen existiren kann, wie dieß z. B. mit dem Schwefel der Fall ist. Diese Allotropie ist aber meines Wissens bis jetzt noch nie an einem gasförmigen Elemente wahrgenommen worden, auch hat die allotropische Modification eines Körpers bis jetzt nur durch die Vermittlung der Wärme, und nie durch Elektrizität bewerkstelligt werden können. Vom Chlor wird allerdings,

behauptet, daß es unter dem Einflusse des Lichts so verändert werde, um auch in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff eine chemische Verbindung eingehen zu können. Setzen wir die Richtigkeit der Draper'schen Beobachtung voraus, so ist die elementare Natur des Chlors keineswegs so wahrscheinlich, als die des Sauerstoffs, und es könnte, wie wohl bekannt, das Chlor eben so gut oxydirte Salzsäure als ein einfacher Körper seyn. Wie dem aber auch seyn mag, so ist die Veränderung, welche das Chlor unter dem Einflusse des Lichts erleiden soll, im Ganzen genommen so unbedeutend, daß zwischen ihr und derjenigen, welche der Sauerstoff, nach De la Rive und Marignac, durch elektrische Einwirkung erfährt, kaum ein Vergleich angestellt werden kann.

Nehmen wir an, Ozon sey durch Elektricität veränderter Sauerstoff, so folgt hieraus, daß ein gegebenes Volumen absolut trocknen und reinen Sauerstoffs, wenn lange genug elektrischer Einwirkung ausgesetzt, gänzlich in Ozon verwandelt, d. h. so verändert werden müßte, daß derselbe durch Jodkaliumauflösung z. B. völlig verschluckt würde. Der fragliche Versuch der Genfer Naturforscher weist nur nach, daß bei demselben Ozon gebildet worden, nicht aber, daß der in Behandlung genommene Sauerstoff in merklicher Menge von Jodkaliumlösung verschluckt wurde.

Ein anderes Mittel die Frage zu entscheiden, ob Ozon modificirter Sauerstoff oder aber wasserstoffhaltig sey, dürfte darin bestehen, daß man ein großes Volumen möglichst stark ozonisirter und sorgfältigst getrockneter Luft durch eine enge und erhitzte Glasröhre strömen läßt. Zerfällt hiebei, nach meiner Ansicht, das Ozon in Wasser und Sauerstoff, so muß man unter den erwähnten Umständen endlich eine nachweisbare Menge von Wasser erhalten; ist aber Ozon dasjenige, für was es die HH. De la Rive und Marignac ansehen, so muß die Luft, nachdem sie gehörig erhitzt worden, eben so trocken als vorher seyn. Fielen diese Versuche so aus, wie es die Ansicht der Genfer Gelehrten erfordert, so könnte man nicht umhin, die

Rich-

Richtigkeit ihrer Folgerung anzuerkennen, wie außerordentlich und unbegreiflich uns auch die Thatsache der Umänderung des Sauerstoffs in Ozon erscheinen müßte. Bevor aber diese entscheidenden Versuche angestellt sind, halte ich an der Ansicht fest, daß Ozon ein zusammengesetzter Körper sey, und aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, und thue dies hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1) Das Ozon ist eine so stark riechende Substanz, daß schon unwägbare kleine Mengen dieser Materie unsern Geruchssinn erregen.

2) Unwägbare kleine Mengen der gleichen Substanz vermögen schon den Jodkaliumkleister merklich zu bläuen.

Hieraus erhellt nun auch, daß eine Menge von Wasserdampf, so klein, daß sie nicht mehr durch irgend ein bekanntes hygroskopisches Mittel erkennbar ist, hinreichen kann, um mit Sauerstoff so viel Ozon zu erzeugen, daß die Gegenwart desselben durch die so empfindlichen Reagentien der Nase und des Jodkaliumkleisters erkannt wird. Die Folgerung der HH. De la Rive und Marignac beruht auf der Voraussetzung, daß der Sauerstoff, mit dem sie ihre Versuche anstellten, absolut wasserfrei gewesen sey. Wenn nun auch von den Chemikern angenommen wird, feuchter Sauerstoff z. B. mit concentrirter Schwefelsäure in gehörige Berührung gesetzt, gebe an diese auch die letzte Spur reines Wassers ab, so stützt sich eine solche Annahme auf den Umstand, daß aus einem so behandelten Sauerstoff durch keine hygroskopische Substanz eine wägbare Menge Wassers abgeschieden werden kann. Möglicherweise könnten aber doch in einem solchen Gase noch Spuren von Wasserdampf der hygroskopischen Wirkung der concentrirten Schwefelsäure entgangen, und diese Spuren hinreichend seyn, um mit Sauerstoff eine durch die Nase und Jodkaliumkleister nachweisbare Menge Ozons zu erzeugen. In der That scheint mir die Annahme, daß durch Schwefelsäure gegangener Sauerstoff noch Spuren von Wasserdampf enthalte, viel weniger gewagt zu seyn, als die Fol-

gerung, welche die Genfer Naturforscher aus dem Ergebnisse ihrer Versuche gezogen haben.

Ist meine Ansicht gegründet, so würde gerade die Fähigkeit des für trocken geltenden Sauerstoffs unter dem Einflusse elektrischer Funken Ozon zu erzeugen, ein bisher unbekanntes und äußerst feines Mittel seyn, um in jenem Gase die Anwesenheit von Wassermengen nachzuweisen, die so unendlich klein sind, daß sie auf keinem anderen Wege entdeckt werden könnten.

Da schon eine mäßige Hitze, nach meinen und Marignac's Beobachtungen, das Ozon zerstört, so müssen die Genfer Gelehrten annehmen, daß die Wärme den eigenthümlichen Zustand des Sauerstoffs wieder aufzuheben vermag, den die Elektrizität in diesem Elemente hervorgerufen. Es ist möglich, daß sich die Sache so verhält; mir will es aber scheinen, als ob es bei dem dermaligen Stande unseres chemischen Wissens viel einfacher und natürlicher sey, anzunehmen: die durch die Wärme bewerkstelligte Zerstörung des Ozons beruhe eher auf einer Zersetzung dieses Körpers, als auf einer Zustandsveränderung des Sauerstoffs.

Bei der Frage über die Natur des Ozons darf ein Umstand nicht außer Acht gelassen werden, die Thatsache nämlich, daß, trotz einiger wesentlichen Verschiedenheiten, welche zwischen dem Ozon und dem Thénard'schen oxydirten Wasser bestehen, beide Substanzen doch auch wieder viel Uebereinstimmendes unter einander zeigen. Beide Materien bleichen; beide werden durch eine Anzahl organischer Materien zerstört; beide wandeln manche Oxyde in Superoxyde um; beide führen schweflige Säure in Schwefelsäure über u. s. w. Dürfte nun aus einer solchen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens nicht auch auf eine ähnliche Zusammensetzung der fraglichen Substanzen geschlossen werden?

Schließlich erlaube ich mir nur noch eine Bemerkung über die Erzeugung des Ozons, bewerkstelligt durch die Vermittlung des Phosphors. Hr. Marignac ist geneigt

zu glauben, daß auch in dem fraglichen Falle die Elek-
tricität die erzeugende Ursache des Ozons sey, und daß
diese Elektricität entbunden werde in Folge der chemi-
schen Einwirkung des Sauerstoffs auf den Phosphor. Ich
habe über diesen Punkt schon vor Jahren Versuche ange-
stellt, weil ich mir es ebenfalls als möglich dachte, daß
bei der chemischen Erzeugung des Ozons die Elektrici-
tät im Spiele seyn könnte. Mir ist es jedoch nicht ge-
lungen, unter den erwähnten Umständen auch nur die aller-
geringsten Spuren von Elektricität wahrzunehmen. Da nun
selbst bei den allerheftigsten Entladungen unserer elektri-
schen Vorrichtungen Mengen von Ozon gebildet werden,
unendlich klein im Vergleich zu denjenigen, welche ein win-
ziges Stückchen Phosphor in der gleichen Zeit hervorbringt,
so zweifle ich bis jetzt noch recht sehr, daß die Elektrici-
tät zur Bildung des chemischen Ozons beitrage, um so
eher, als ich es durchaus nicht für eine ausgemachte Sache
halte, daß jede Art von chemischer Thätigkeit auch eine
Elektricitätsentbindung zur Folge habe.

VI. *Vorläufige Notiz über eine eigenthümliche Dar-
stellungsweise des Kaliumeisencyanids;*
von C. F. Schoenbein.

Das Ozon hat, wie das Chlor, das Vermögen, das Ka-
lumeisencyanür, wenn dieses in Wasser gelöst ist, in das
rothe Cyanid überzuführen, und ich habe neulich diesen
Weg eingeschlagen, um mir letzte Verbindung in merkli-
cher Menge darzustellen, was in folgender Weise geschah.
In Ballone, die zur Versendung der Schwefelsäure dienen,
wurden zolllange Stückchen Phosphors von reiner Oberflä-
che gelegt, und so viel destillirtes Wasser auf den Boden
der Gefäße gegossen, daß jedes Stück Phosphor zur Hälfte
über die Flüssigkeit hervorragte. Nachdem Wasser, atmos-

phärische Luft und Phosphor bei einer Temperatur von 20° zwölf Stunden auf einander eingewirkt hatten, waren die Ballone so stark mit Ozon beladen, daß ein mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen, in dieselben eingeführt, augenblicklich blauschwarz sich färbte, Lackmuspapierstreifen in wenigen Minuten vollständig ausgebleicht waren, und die Atmosphären der Gefäße so stark rochen, daß man hätte glauben können, dieselben enthielten ein Gemeng von Jod- und Bromdampf. Nachdem die Ozonentwicklung so weit vorgeschritten war, wurden die Ballone sorgfältig mit destillirtem Wasser zum Behufe der gänzlichen Fortschaffung der Phosphorsäure gewaschen und dann die Ozonatmosphären mit einer Auflösung des gelben Blutlaugensalzes geschüttelt, so lange, bis diese Lösung mit reinem salpetersauren Eisenoxyd keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr lieferte. Beim Abdampfen der so behandelten Blutlauge erhielt ich die schönsten Krystalle des rothen Cyanids. Wie verhältnißmäßig viel Ozon unter den angeführten Umständen entwickelt wurde, geht aus dem Umstande hervor, daß der Ozongehalt zweier Ballone hinreichend war, um eine Auflösung, die fünf Gramme des krystallisirten gelben Blutlaugensalzes enthielt, vollständig in das rothe Cyanid umzuwandeln. Diese Thatsache beweist, daß in jedem Ballon eine wägbare Menge von Ozon sich gebildet hatte. Bei diesem Anlaß will ich bemerken, daß nach meinen Erfahrungen ungleich mehr Ozon in stagnirender Luft, d. h. in Ballonen, gebildet wird, als dadurch, daß man feuchte atmosphärische Luft über Phosphor strömen läßt. Marignac z. B. mußte vier Wochen lang Tag und Nacht Luft über Phosphor gehen lassen, nur um so viel Ozon zu erzeugen, daß dadurch zwei Gramme Jodkaliums vollständig zersetzt werden konnten. Wenige Ballone erzeugen daher unter geeigneten Umständen im Laufe von zwölf Stunden mehr Ozon, als dies ein Apparat thut, durch den man selbst wochenlang große Mengen von Luft strömen läßt. Es scheint, daß die Ozoneerzeugung in atmosphärischer Luft, die schon mit etwas Ozon geschwän-

gert ist, rascher vor sich geht, als in reiner Luft, und auf diesem Umstande dürfte die schnellere Ozonbildung in stagnirender Luft beruhen.

Da die Ueberführung des Kaliumeisencyanürs in das rothe Cyanid dadurch bewerkstelligt wird, daß man ersterem einen Theil seines Kaliums entzieht, so fragt es sich, auf welche Weise das Ozon das gelbe Blutlaugensalz in das rothe umwandelt. Das Chlor nimmt aus jenem Salze den vierten Theil des Kaliumgehalts auf, und bildet mit demselben Chlorkalium. Was aus dem Kalium wird, das das Kaliumeisencyanür bei der Einwirkung des Ozons verliert, weiß ich noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Thatsache ist, daß eine Auflösung des gelben Blutlaugensalzes, nachdem dieses durch Ozon in das Cyanid umgewandelt worden, viel alkalischer reagirt, als vor stattgehabter Zersetzung, und daß die gleiche Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure übersättigt den Jodkaliumkleister tief grün-schwarz färbt. Hieraus dürfte vermuthet werden, daß das Ozon einen Theil des Kaliums des Cyanürs in ein eigenthümliches und in Wasser lösliches Kaliumsuperoxyd verwandelt. — Beachtungswerth ist auch die schon früher von mir gemachte Beobachtung, daß Bleihyperoxyd, mit einer Auflösung von gelbem Blutlaugensalz gekocht, dieses in das Cyanid überführt, unter Ausscheidung von Bleioxydhydrat und unter stärkerem Alkalischwerden der Blutlauge. Wäre Ozon HO , wie Bleihyperoxyd PbO ist, und gäbe es ein KO , so sieht man leicht ein, daß aus zwei Aequivalenten des gelben Blutlaugensalzes und zwei Aequivalenten Ozons oder Bleihyperoxyds, ein Aeq. des rothen Cyanids, ein Aeq. des fraglichen Kaliumsuperoxyds entstehen, und zwei Aeq. Bleioxyds oder Wasserstoffoxyds ausgeschieden werden müßten, falls die Cyanürlösung das Kalium als Metall enthält. Weitere Untersuchungen, mit welchen ich eben beschäftigt bin, werden es herausstellen, in wie weit die eben aufgestellte Ansicht gegründet ist oder nicht.

VII. *Ueber die Umwandlung des festen gelben Blutlaugensalzes in das rothe;*
von C. F. Schoenbein.

Dafs die Auflösung des gelben Blutlaugensalzes, mit einer Ozonatmosphäre geschüttelt, diese letztere plötzlich zerstört und hiebei das Cyanür in das rothe Cyanid übergeführt wird, habe ich bereits in diesen Annalen mitgetheilt. Weitere über diesen Gegenstand angestellte Versuche haben gezeigt, dafs selbst das unaufgelöste Kaliumeisencyanür bereitwilligst Ozon aufnimmt, und dadurch in das rothe Cyanid sich umwandelt. Hängt man einen Krystall des gelben Salzes in einem Ballon auf, der eine concentrirte Ozonatmosphäre enthält, und in welchem mit Hülfe des Phosphors und des Wassers fortwährend neues Ozon gebildet wird, so wird ein solcher Krystall bald die bekannte manganrothe Farbe des Kaliumeisencyanids annehmen, gerade so, als hätte man ihn in eine chlor-, brom- oder jodhaltige Atmosphäre gebracht. Und hat die Einwirkung des Ozons auf den Krystall einige Zeit gedauert, z. B. zwölf Stunden, so ist derselbe schon auf eine merkliche Tiefe verändert, und kann man das rothe Cyanid leicht von dem aus unverändert gebliebenen Cyanür bestehenden Kern ablösen. Ein Kubikzoll grofser Krystall war nach 36stündiger Einwirkung mit einer Linie dicken Kruste des rothen Cyanids überzogen. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dafs bei der Umwandlung des gelben Salzes in das rothe auch der Aggregatzustand des ersteren verändert wird, theils der Zersetzung des Cyanürs halber, theils wegen der dabei stattfindenden Umänderung der Krystallform. Die aus dem rothen Salze zusammengesetzte und um das gelbe Blutlaugensalz sich bildende Kruste hängt ziemlich locker zusammen, und erweist sich bei genauerer Untersuchung als ein Haufwerk kleiner Cyanidkrystalle, die selbst keine Spur des gelben Salzes mehr enthalten, was aus der Thatsache

erhellt, daß eine Auflösung derselben mit Eisenchlorid sich nicht mehr bläut. Bemerkenswerth ist die Thatsache, daß der der Einwirkung des Ozons ausgesetzte und in Cyanid sich umwandelnde Blutlaugensalzkrystall sehr feucht wird, so daß z. B. der Aufhängefaden mit einer gelben Flüssigkeit durchdrungen wird, und Filtrirpapier, auf welches das veränderte Cyanür zu liegen kommt, sich stark näßt. Bringt man einen solchen feuchten Krystall auf geröthetes Lackmuspapier, so färbt sich dieses sofort tief grün, eigentlich aber blau, indem die grüne Farbe nur von der gelben Lösung des Cyanids herrührt und in die blaue übergeht, wenn das Papier mit Wasser gewaschen wird. Daß die blaue Farbe durch Säure wieder sich röthet, brauche ich nicht ausdrücklich zu sagen. Auf welcher Substanz diese alkalische Reaction beruht, ob auf Kali, oder einem eigenthümlichen Kaliumsuperoxyd, oder auf einer Verbindung des Kali mit Ozon, müssen künftige Untersuchungen herausstellen.

Schließlich will ich nur noch bemerken, daß die Einwirkung des Ozons auf krystallisirtes Blutlaugensalz bequem dazu benutzt werden kann, um eine Art von Afterkrystall zu bilden.

VIII. *Vorläufige Notiz über die Einwirkung des Lichts auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz;* *von C. F. Schoenbein.*

Wird das käufliche Kaliumeisencyanür in so viel Wasser gelöst, daß die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint, und bewahrt man eine solche Lösung in der Dunkelheit auf, so verändert sich deren Farbe nicht. Setzt man aber ein mit dieser Flüssigkeit gefülltes Glasgefäß der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts aus, so wird jene rasch gelb, trübe und setzt sich aus ihr eine röthlichgelbe Ma-

terie ab, die, wenn auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, in Salzsäure sich mit gelber Farbe löst. Diese Lösung zu gewöhnlicher Blutlauge gefügt, liefert Berlinerblau und verhält sich also wie Eisenoxyd. Wird eine Cyanürlösung Tage lang von der Sonne beschienen, dann filtrirt und erhitzt, so scheidet sich abermals Eisenoxyd aus. Läßt man das Sonnenlicht auf eine nur theilweise mit Kaliumeisencyanürlösung gefüllte und verschlossene Flasche wirken, so zeigt sich beim Oeffnen derselben ein Geruch nach Blausäure. Noch kräftiger wirkt das Sonnenlicht auf die Blutlaugensalzlösung ein, wenn man dieser mit Hülfe von Filtrirpapier oder Leinwand eine große Oberfläche giebt. Taucht man Streifen von ungeleimtem Papier oder Linnen in eine schwache Lösung des gelben Blutlaugensalzes und läßt sie im Schatten trocknen, so erscheinen sie nicht oder kaum gefärbt; hängt man sie aber in das unmittelbare Sonnenlicht, so nehmen sie sehr rasch eine bleibende gelbe Färbung an. Werden mit Blutlauge getränkte Streifen in Flaschen eingeschlossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färben sie sich unter diesen Umständen, wie in freier Luft, stark gelb, und wird in den Gefäßen ein starker Geruch nach Blausäure wahrgenommen. Ich tränkte ein ziemlich großes Stück Leinwand mit der Lösung des gelben Cyanürs, und nachdem dasselbe zwei Tage frei in der Sonne gehangen hatte, war es stark gelb gefärbt. In diesem Zustande wurde die Leinwand mit destillirtem Wasser übergossen, und hierbei eine tief gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei ihrer Erhitzung sich trübte und Eisenoxyd fallen liefs, indem sie selbst wieder etwas sich entfärbte. Die so behandelte Lösung reagirt auf geröthetes Lackmuspapier merklich stark alkalisch. — Es ist kaum nöthig zu bemerken, dafs in der Dunkelheit die getränkten Streifen eben so wenig Blausäure entbinden, als gelb werden; anführen will ich aber doch, dafs nur die Seiten derselben eine gelbe Färbung annehmen, welche der Sonne zugekehrt sind, nicht so die Rückseiten. Aus den angeführten Thatsachen scheint zu erhellen, dafs unter dem

Einfluss des Lichts das gelbe Blutlaugensalz in Eisenoxyd, Kali und Blausäure zerfällt, und dabei eine Verbindung sich erzeugt, die sich mit starker gelber Farbe im Wasser löst. Sollte sie wohl kohlenensaures Eisenoxydkali seyn? Und sollte vielleicht zu den fraglichen Zersetzungen aufser dem Lichte auch noch der eine oder andere Bestandtheil der Atmosphäre beitragen? Spätere Untersuchungen werden diese Fragen beantworten. Wird eine schwache Lösung des rothen Cyanids in einer Flasche lange genug der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so trübt sie sich ebenfalls und setzt eine rüthlichgelbe Materie ab; Papierstreifen mit dieser Lösung getränkt und in einer Flasche an das Sonnenlicht gestellt, entwickeln ebenfalls einen Geruch nach Blausäure, obwohl in einem schwächeren Grade, als diefs Streifen thun mit gewöhnlicher Blutlauge getränkt. Bemerkenswerth ist auch noch die That- sache, dafs ein Papierstreifen, der mit Cyanidlösung getränkt und einige Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt worden, stark blau wird, wenn man ihn in eine Lösung von Eisenchlorid taucht. Gleich lange im Schatten gehangene Streifen thun diefs nicht oder nur in einem äufserst schwachen Grade.

Basel, den 1. September 1845.

IX. *Das Ozon als Oxydationsmittel;* *von C. F. Schoenbein.*

Der Sauerstoff in seinem freien Zustand ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten Körper, seyen dieselben einfach oder zusammengesetzt, chemisch unthätig, und es mufs derselbe erst mehr oder weniger stark erhitzt werden, soll er eine Verbindung mit oxydirbaren Materien eingehen.

Ganz anders verhält sich der Sauerstoff, wenn er mit

gewissen Substanzen vergesellschaftet ist; er zeigt sich in derartigen Verbindungen so stark chemisch erregt, daß er, trotz seines gebundenen Zustandes, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer großen Anzahl von Stoffen sich zu vereinigen vermag, und es ist eben dieses Umstandes halber, daß man Verbindungen, in welchen der Sauerstoff den chemisch erregten Zustand zeigt, als Oxydationsmittel benutzt.

Die Salpetersäure, Untersalpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Uebermangansäure und einige Hyperoxyde, wie z. B. das des Bleies, können als Beispiel dieser Art angeführt werden. Auch Chlor und Brom erweisen sich schon bei mäßigen Wärmegraden als kräftig oxydirende Materien, nach der heutigen Theorie freilich nur auf eine secundäre Weise. Mit Hilfe der genannten Körper können daher nicht nur Elemente oder unorganische Verbindungen derselben leicht oxydirt werden; es dienen die gleichen Körper auch häufig zur Umänderung organischer Substanzen, indem den letzteren Kohlenstoff und Wasserstoff durch den chemisch erregten Sauerstoff entzogen wird. Da derartige Oxydationen bei Temperaturen stattfinden, bei welchen organische Verbindungen noch zu bestehen vermögen, so können in vegetabilischen wie animalischen Materien mannichfaltige chemische Veränderungen bewerkstelligt, und aus denselben eine Reihe neuer Substanzen organischer Art erzeugt werden.

Wie schätzenswerth und wichtig nun auch die fraglichen oxydirenden Agentien für den Chemiker sind, so knüpft sich doch in sehr vielen Fällen der Uebelstand an sie, daß in denselben, aufser dem Sauerstoff, auch noch die andern Bestandtheile eine Rolle spielen und mit den neugebildeten Materien nicht selten in Verbindung treten. Es muß daher für die Chemie im Allgemeinen, insbesondere aber für den organischen Theil dieser Wissenschaft, höchst wünschenswerth erscheinen, ein Oxydationsmittel zu besitzen, das schon bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Körper zu oxydiren vermag, und welches überdies keinen Stoff

enthält, der mit den Zersetzungs- oder Oxydationserzeugnissen Verbindungen eingeht.

Das Ideal eines solchen oxydirenden Agens wäre sicherlich der reine Sauerstoff selbst, falls er durch irgend ein Mittel so verändert werden könnte, daß er schon bei niedrigen Temperaturen mit den oxydirbaren Körpern sich vereinigte. Man sieht leicht ein, daß mit einem so beschaffenen Sauerstoff z. B. in organischen Materien die durchgreifendsten Veränderungen durch theilweise Entziehung ihres Kohlen- und Wasserstoffgehalts, und durch Beifügen von Sauerstoff selbst sich bewerkstelligen ließen, und auch solche unorganische sauerstoffhaltige Verbindungen erzeugt werden könnten, die bei höheren Temperaturen nicht zu bestehen vermögen.

Wenn es nun auch unmöglich seyn dürfte, den isolirten Sauerstoff in diesen Zustand chemischer Erregtheit zu versetzen, so haben doch meine Versuche gezeigt, daß wir im Ozon ein Oxydationsmittel besitzen, welches in den meisten Beziehungen den vorhin gestellten Anforderungen entspricht und wenig zu wünschen übrig läßt. Das Ozon nämlich, wie ich dies an einem anderen Orte zu zeigen versucht habe, ist höchst wahrscheinlich nichts anderes als Sauerstoff mit Wasser chemisch vergesellschaftet; denn so weit die Versuche gehen, ergiebt sich aus denselben, daß die chemischen Wirkungen des Ozons in bloßen Oxydationen bestehen. Fein zertheiltes metallisches Silber z. B., mit Ozon in Berührung gesetzt, liefert eine Verbindung, in der bis jetzt nichts anderes als Silber und Sauerstoff nachgewiesen werden konnte; Jod und Ozon geben nur Jodsäure, Bleioxydhydrat und Ozon, das braune Superoxyd u. s. w.

Sey nun das Ozon, nach meinem Dafürhalten, ein Superoxyd des Wasserstoffs, oder, nach der Ansicht der HH. De la Rive und Marignac, durch Elektricität modificirter Sauerstoff; in dem einen wie in dem anderen Falle muß dasselbe als das vollkommenste Oxydationsmittel erscheinen, welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Ist das

Ozon $Aq + O$ und ist dieses O chemisch erregter Sauerstoff, so sieht man leicht ein, daß das Wasser in den wenigsten Fällen einen störenden Einfluß bei chemischen Reactionen ausüben kann, und daß namentlich bei der größten Anzahl organischer Substanzen durch das Ozon kein Element eingeführt wird, das nicht schon in diesen Materien enthalten wäre.

Aus diesem Grunde muß daher auch das fragliche Ozon für die organische Chemie eine ganz eigenthümliche Wichtigkeit erhalten, und dürfte späterhin dasselbe als Mittel angewendet werden, in pflanzlichen und thierischen Stoffen Veränderungen zu veranlassen, welche wir mit unseren jetzigen Agentien noch nicht zu bewerkstelligen vermögen.

Von den Oxydationswirkungen, welche durch das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur veranlaßt werden, können folgende summarische Angaben eine genügende Vorstellung geben.

Oxydation unorganischer Stoffe.

- 1) Phosphor wird in Phosphorsäure, Schwefel unter gegebenen Umständen in Schwefelsäure, Jod in Jodsäure, und, wie ich allen Grund zu vermuthen habe, selbst Stickstoff in Salpetersäure oder salpetrige Säure umgewandelt.
- 2) Alle Metalle bis zum Silber, und dieß mit eingerechnet, werden zum höchsten Grad der Oxydation, dessen sie fähig sind, gebracht. Blei und Silber z. B., hinreichend lange der Einwirkung des Ozons bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, werden in die Superoxyde dieser Metalle übergeführt.
- 3) Schweflige Säure wird durch Ozon augenblicklich in Schwefelsäure, Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt.
- 4) Eine große Anzahl basischer Oxyde werden durch Ozon in Superoxyd übergeführt, wie z. B. die Oxyde des Mangans, Bleis, Kobalts, Nickels und Silbers. — (Siehe

meine neueste Schrift: Ueber die langsame Verbrennung u. s. w.)

- 5) Die meisten Schwefelmetalle verwandeln sich in einer Ozonatmosphäre ziemlich rasch in schwefelsaure Salze, wie z. B. das Schwefelblei.
- 6) Jodkalium wird durch das Ozon augenblicklich zersetzt, unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Jodsäure; das gelbe Kaliumeisencyanür wird unter den gleichen Umständen in das rothe Cyanid übergeführt, und das weisse Cyaneisen augenblicklich in Berlinerblau verwandelt.
- 7) Die Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Selen, Phosphor, Jod zerstören das Ozon augenblicklich, und, je nach den Umständen, wird nur der Wasserstoff oder auch der andere mit ihm verbundene Körper hierbei oxydirt. Schwefelwasserstoff mit hinreichend vielem Ozon behandelt, wird in Wasser und Schwefelsäure, die Hydrojodsäure in Wasser und Jodsäure verwandelt, u. s. w.

Aus diesen Thatsachen, denen noch viele andere ähnlicher Art beigelegt werden könnten, erhellt das ausgezeichnete Vermögen des Ozons, schon bei niedrigen Wärme-graden eine große Anzahl einfacher Körper und unorganischer Verbindungen zu oxydiren.

Oxydation organischer Stoffe.

Was das Verhalten des Ozons zu organischen Materien betrifft, so habe ich schon vor einiger Zeit die Thatsache ermittelt, daß dasselbe durch die meisten vegetabilischen und animalischen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird, gerade so, wie durch die oxydirbaren Metalle, schweflige Säure u. s. w.; und ich habe ferner gefunden, daß das Ozon mit großer Energie alle organischen Farbstoffe bleicht. Aus diesen Thatsachen dürfen wir den Schluß ziehen, daß das Ozon oxydirend auf die Mehrzahl pflanzlicher und thierischer Substanzen einwirkt, somit die Zusammensetzung derselben verändert, und die Bildung neuer

Verbindungen organischer Art dadurch veranlaßt, daß es den organischen Materien einen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs entzieht. Es fehlt uns natürlich jetzt noch eine nähere Kenntniß der chemischen Vorgänge, welche bei der Einwirkung des Ozons auf organische Stoffe Platz greifen, und wir wissen deshalb auch noch nicht, welche Umwandlungen eine gegebene Substanz unter dem Einfluß unseres Oxydationsmittels erleidet. Spätere Untersuchungen werden uns hierüber die nöthige Aufklärung verschaffen; ich will indessen doch schon jetzt einige Beobachtungen mittheilen, welche sich auf den fraglichen Gegenstand beziehen, und trotz ihrer Allgemeinheit die künftige Wichtigkeit des Ozons für die organische Chemie ahnen lassen.

Wird in eine große Flasche, gefüllt mit einer starken Ozonatmosphäre, Kartoffelstärke gebracht, so verschwindet nach und nach der Ozongeruch völlig, und reagirt die rückständige Luft nicht im Mindesten mehr auf den so empfindlichen Jodkaliumkleister, noch auf irgend ein anderes Ozon anzeigendes Reagens. Ist dieser Zustand eingetreten, so bemerkt man in der Flasche einen ziemlich starken und angenehmen Geruch, welcher demjenigen der Aepfel außerordentlich ähnlich ist. Dieser Geruch kommt unstreitig einer Materie zu, die sich in Folge der Einwirkung des Ozons auf die Kartoffelstärke bildet.

Läßt man reinen Holzgeist in einen Ballon fallen, der stark ozonisirte Luft enthält, so verschwindet auch unter diesen Umständen der Ozongeruch sehr rasch, und verliert die Atmosphäre die Fähigkeit den Jodkaliumkleister zu bläuen. Dagegen erfüllt sich der Ballon mit einem Dampf, dessen Geruch von demjenigen des Acetons kaum unterschieden werden kann. Auch der Weingeist und Aether nehmen Ozon auf, und es dürfte hiebei eine Reihe von Zersetzungsproducten zum Vorschein kommen, wie z. B. Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Gelingt es uns einmal das Ozon im isolirten, d. h. möglichst concentrirten Zustande zu besitzen, so zweifle ich kaum daran, daß wir mit Hülfe dieses mächtigen Oxydationsagens eine große Anzahl orga-

nischer Verbindungen mit Leichtigkeit darstellen werden, welche wir mit unseren dermaligen Hilfsmitteln noch nicht zu bilden vermögen. Auch dürften wir dann eine genauere Einsicht in manche Vorgänge gewinnen, welche sich auf die in lebenden Pflanzen und Thieren stattfindenden chemischen Umwandlungen organischer Stoffe beziehen.

Schließlich erlaube ich mir auf eine Thatsache aufmerksam zu machen, welche mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten scheint.

Wie ich dies in meinem Werkchen: »Ueber die langsame Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft,« schon bemerkt habe, kann sich das Ozon direct mit dem ölbildenden Gase vereinigen, und einen Körper bilden, welcher auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers in atmosphärischer Luft entsteht, und die Ursache des hiebei auftretenden stechenden Geruches ist. Bei der Gewissheit des Sauerstoffgehalts des Ozons kann es kaum fehlen, daß die fragliche Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, d. h. wie so viele andere organische Substanzen. Das Bedeutungsvolle der angeführten Thatsache scheint mir nun hauptsächlich darin zu liegen, daß der im Ozon enthaltene Sauerstoff sich nicht auf den Kohlenstoff des ölbildenden Gases wirft, um Kohlensäure zu bilden, auch nicht auf dessen Wasserstoff, um Wasser zu erzeugen, sondern daß beide oxydirbaren Elemente des fraglichen Gases in ihrem verbundenen Zustande mit dem Ozon sich vergesellschaften und damit eine Substanz von organischem Charakter bilden.

Es scheint hieraus zu folgen, daß der im Ozon enthaltene Sauerstoff nicht nur im Allgemeinen in einem Zustand starker chemischer Erregung sich befindet, so daß er fähig ist z. B. mit Silber, Jod u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verbinden; es scheint die vorhin angeführte Thatsache auch dahin zu deuten, daß der Sauerstoff des Ozons in gegebenen Fällen eine chemische Wirkungsweise zeigt, wesentlich verschieden von derjenigen, welche er bei höheren Temperaturen äußert, und deshalb Verbin-

dungen eingehen kann, welche er in seinem gewöhnlichen Zustande nicht zu schliessen im Stande ist. Und gerade dieses merkwürdigen Zustandes wegen dürfte das Ozon eine eigenthümliche Bedeutung für die organische Chemie als Oxydationsmittel erhalten, und uns vielleicht einst befähigen, aus unorganischen Materien Verbindungen zu erzeugen, ähnlich denen, welche die organische Natur hervorbringt. Solche Zwecke dürften ziemlich leicht erreicht werden, wenn es uns gelingen sollte, auch die übrigen Elementarstoffe der organischen Materie in Zustände zu versetzen, analog demjenigen, in welchem der Sauerstoff im Ozon sich befindet; würden wir z. B. die chemische Verwandtschaft des Wasserstoffs und Kohlenstoffs in ähnlicher Weise erhöhen, wie wir diejenige des Sauerstoffs im Ozon steigern, so ist leicht einzusehen, dass die drei Elementarstoffe in dieser erregten Beschaffenheit schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander chemisch einwirken, und Verbindungen bilden müssten, verschieden von denjenigen, welche bei höheren Temperaturen entstehen.

Wie nun der Sauerstoff in diesen chemisch erregten Zustand versetzt wird dadurch, dass man dieses Element mit gewissen zusammengesetzten Körpern vergesellschaftet, z. B. mit Wasserstoffoxyd, Stickoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., so könnte Aehnliches auch geschehen z. B. mit dem Wasserstoff und Kohlenstoff. Und in der That ist es eine dem Chemiker wohl bekannte Sache, dass die Affinität des Wasserstoffs z. B. gegen Sauerstoff, Chlor u. s. w. bedeutend erhöht wird, indem man ihn (den Wasserstoff) mit gewissen Körpern, z. B. mit Schwefel, Selen, Jod u. s. w., verbindet. Deshalb bedient man sich auch so häufig gewisser Verbindungen eines Elementarstoffs, um diesen mit gewissen anderen Körpern chemisch zu vergesellschaften. Oelbildendes Gas und Ammoniak z. B. werden angewendet, um Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und Stickstoff zu erhalten. Es ist nicht unmöglich, ja es erscheint vielmehr als sehr wahrscheinlich, dass sich die Natur gerade dieses Kunstgriffs bedient, um in der Pflanzen- und

Thier-

Thierwelt den Kohlenstoff und Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff auf die mannichfaltigste Weise zu mischen, und Verbindungen hervorzubringen, welche wir bis jetzt noch nicht zu bilden vermocht haben.

Basel, den 14. September 1845.

X. Notiz über das Guajakharz;

von C. F. Schoenbein.

Schon längst weiß man, daß das Guajakharz unter gewissen Umständen sich bläut, daß namentlich diese Farbenveränderung bewerkstelligt wird durch Chlor. Brom und Jod bringen, nach meinen Erfahrungen, die gleiche Wirkung hervor. Bei der großen Aehnlichkeit der chemischen Wirkungsweise, welche das Chlor, Brom und Jod mit dem Ozon zeigen, war zu erwarten, daß letzteres ebenfalls das Guajakharz bläuen werde, und meine Versuche haben gezeigt, daß dem wirklich so ist. Bringt man einen mit Guajaktinctur getränkten Papierstreifen in (mit Hülfe des Phosphors) stark ozonisirte Luft, so färbt sich derselbe sofort blau, so daß das Guajakharz beinahe ein eben so empfindliches Reagens auf Ozon ist, als der Jodkaliumkleister. Läßt man besagten Streifen etwas länger in der Ozonatmosphäre verweilen, so geht er, wie im Chlor, aus Blau in Gelbbraun über. Es verhält sich demnach das Guajakharz gegen Ozon ganz so, wie gegen Chlor. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, daß sowohl das bei der Elektrolyse des Wassers als bei der Einwirkung der gewöhnlichen Elektrizität auf die atmosphärische Luft oder auf feuchtes Sauerstoffgas entstehende Ozon gerade so, wie das chemisch erzeugte auf das Guajakharz, wirkt.

Da die Bläueung des erwähnten Harzes unstreitig auf

einer Sauerstoffaufnahme derselben beruht, der freie Sauerstoff im Schatten aber nicht auf die harzige Materie wirkt, so muß dieses Element erst in einen Zustand chemischer Erregtheit versetzt werden, um das Guajakharz oxydiren zu können. Dieser Zustand scheint schon durch das Sonnenlicht allein hervorgerufen zu werden, wiewohl noch nicht ermittelt ist, ob auch trockner Sauerstoff auf wasserfreies Harz im Sonnenlichte zu wirken vermöge. Es könnte wohl seyn, daß ohne die Gegenwart von Wasser das Guajakharz eben so wenig, als andere organische Materien, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag. Sey dem aber wie ihm wolle, so ist es Thatsache, daß der Sauerstoff dadurch, daß er mit gewissen Stoffen vergesellschaftet wird, einen solchen Grad chemischer Erregtheit erlangt, um schon bei gewöhnlicher Temperatur den mit ihm verbundenen Körper verlassen und auf das Guajakharz sich werfen zu können. Betrachtet man, gemäß der älteren Theorie, das Chlor, Brom und Jod als Hyperoxyde des Muriums, Bromiums und Jodiums, so muß man annehmen, daß ein Aequivalent des in diesen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs in dem fraglichen chemisch erregten Zustande sich befinde, und daß dieser Sauerstoff es sey, welcher im Guajakharze die besagte Farbenveränderung oder dessen Oxydation veranlaßte. Wird, unserer Ansicht gemäß, das Ozon als eine Verbindung des Wassers mit Sauerstoff angesehen, so ist es auch wieder der chemisch erregte Sauerstoff dieser Verbindung, welcher das Guajakharz bläut.

Wie ich schon anderwärts auf den Umstand aufmerksam gemacht habe, verhalten sich gegen manche Körper die Hyperoxyde einiger Metalle in mehreren Beziehungen gerade wie das Ozon oder auch das Chlor. So nun auch in Hinsicht auf das Guajakharz. Wird z. B. ganz reines, in Wasser suspendirtes Bleihyperoxyd oder Mangansuperoxyd mit einer geistigen Guajaklösung vermengt, so färbt sich letztere augenblicklich blau, gerade so, als ob chlorhaltiges Wasser angewendet worden wäre. Bemerkenswerth

und meines Wissens neu ist die Thatsache, daß Guajakharz, auf welche Weise es auch gebläut worden, seine Farbe sofort wieder verliert, wenn es in eine schwefelwasserstoffhaltige Atmosphäre, oder in schwefligsaures Gas, oder in eine Lösung von Zinnchlorür gebracht wird, unter welchen Umständen der mit dem Guajakharz verbundene Sauerstoff wieder entfernt zu werden scheint.

Schließlich will ich noch bemerken, daß alle Körper, welche die Jodkaliumlösung gelb oder braunroth, oder den Jodkaliumkleister blau färben, d. h. Jod abscheiden, auch das Vermögen haben, die Guajaktinktur zu bläuen, z. B. Chlor, Brom, Jod, Ozon, Untersalpetersäure, die Hyperoxyde des Mangans, Bleies, Goldes, scheiden augenblicklich Jod aus der Jodkaliumlösung, und diese Stoffe sind es auch wieder, welche das Guajakharz sofort bläuen. Umgekehrt haben die Substanzen, welche die durch Jodausscheidung gelb gewordene Jodkaliumlösung oder den durch Jod gebläuten Kleister entfärben, auch das Vermögen, die blaue Färbung des Guajakharzes aufzuheben, wie z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Zinnchlorür.

XI. *Nachträgliche Notiz über das Guajakharz;* *von C. F. Schoenbein.*

In meinem neulich erschienenen Schriftchen: „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper“, habe ich gezeigt, daß bei der langsamen Verbrennung des Aether- oder Weingeistdampfs in atmosphärischer Luft eine Materie sich erzeugt, welche mit dem Ozon alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Die fragliche Materie zerstört z. B. die Indiglösung nach Art des Chlors, verwandelt Jod in Jodsäure, oxydirt selbst Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod, bläut somit den Jodkaliumkleister, führt das gelbe

Blutlaugensalz in das rothe über, verwandelt das weisse Cyaneisen augenblicklich in Berlinerblau, die Eisenoxydsalze in Oxydsalze, viele Schwefelmetalle, z. B. Schwefelblei, in schwefelsaure Salze u. s. w. Ich habe ferner gefunden, dafs beim Zusammenbringen des ölbildenden Gases mit Ozon, welches durch die Vermittlung des Phosphors erzeugt worden, eine Substanz zum Vorschein kommt, in ihrer Eigenschaft vollkommen übereinstimmend mit derjenigen, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfs entsteht, aus welcher Thatsache ich auch geneigt bin den Schlufs zu ziehen, dafs beide Materien von einerlei Natur, d. h. Elaylozonid seyen.

Da nun das Ozon, gemäß einer früher von mir mitgetheilten Angabe, das Guajakharz bläut, so stand zu vermuthen, dafs diefs auch das erwähnte Verbrennungserzeugniß des Aethers thun werde. So verhält sich nun auch die Sache, und um diese Reaction zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Man schütte in ein etwas geräumiges und mit Luft gefülltes Glasgefäfs einigen Aether, hänge in der Flasche einen mit Guajaktinktur getränkten Papierstreifen auf, und führe dann eine mäfsig erwärmte Platinspirale in das Gefäfs ein, um die langsame Verbrennung des Aetherdampfs zu verursachen. Schon bei dieser ersten Abbrennung wird man an den Rändern des Papierstreifens eine grüne Färbung wahrnehmen; und wiederholt man die Operation, d. h. führt man die erwärmte Platinspirale vier oder fünf Male in die Flasche ein, so wird das Guajakharz deutlich und in der angegebenen Weise verändert erscheinen.

Basel, den 28. September 1845.

XII. Ueber Schwefelcyanäthyl und über die Zusammensetzung der Schwefelblausäure;
von C. Löwig.

Wird eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyanalkalium mit Chloräthyl gesättigt, so erhält man Schwefelcyanäthyl und Chlorkalium. Die gegenseitige Zersetzung geht nicht rasch von statten, jedoch erfolgt sie doch ziemlich schnell unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Ist dieselbe beendigt, so wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und dann destillirt. Das Destillat vermischt man dann mit dem zweifachen Volumen reinen Aethers, und setzt nun so viel Wasser hinzu, daß sich der Aether ausscheidet, welcher das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält. Man destillirt nun zuerst den Aether ab, und fängt das zuletzt Uebergehende für sich auf. Dasselbe wird abermals mit Wasser destillirt. Im Destillat schwimmt das Schwefelcyanäthyl in Tropfen herum; man löst nun etwas Chlorcalcium in demselben, wodurch das Schwefelcyanäthyl sich als eine farblose Flüssigkeit auf der Oberfläche ansammelt; dieselbe wird abgenommen, einige Tage mit Chlorcalcium zusammengestellt, dann abgegossen, und für sich destillirt. Das Destillat ist reines Schwefelcyanäthyl.

Das Schwefelcyanäthyl ist eine dünnflüssige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von süßem, anisähnlichem Geschmack und penetrantem, mercaptanähnlichem Geruch. Bei einer Temperatur von 15° ist sein specifisches Gewicht gleich dem des Wassers, und die Tropfen erhalten sich ganz schwebend in demselben. Setzt man dem Wasser ein wenig Weingeist zu, so sinken sie zu Boden, und löst man im Wasser ein wenig Salz auf, so erheben sie sich auf die Oberfläche; auch der Siedpunkt liegt bei ungefähr 100° . Das Schwefelcyanäthyl kann lange Zeit mit einer wäsrigen concentrirten Kalilösung gekocht werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung beobachtet wird. Wird

es aber mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, so entweichen Ammoniak und zweifach Schwefeläthyl; wird die weingeistige Lösung verdunstet, so enthält der Rückstand viel kohlensaures Kali, aber keine Spur von Schwefelcyanalkium. Bringt man eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium mit dem Schwefelcyanäthyl zusammen, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, sogleich Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl. Wird die Auflösung abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit einer Säure übersättigt, so enthält die Lösung Schwefelcyankalium und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief rothe Färbung. Die weingeistige Lösung des Schwefelcyanäthyls giebt mit den Metallsalzen keinen Niederschlag. Salpetersäure zersetzt die Verbindung sehr heftig, es wird aber nur sehr wenig Schwefelsäure gebildet. Die Verbindung besteht aus:

			Gefunden.
6 At. Kohlenstoff	450	41,38	41,20
5 - Wasserstoff	62,5	5,74	6,13
2 - Schwefel	400,0	36,77	36,25
1 - Stickstoff	175,0	16,11	
	<u>1087,5</u>	<u>100,00.</u>	

Die Formel ist das Ae S , Cy S oder Ae, Cy S_2 . Das Atomvolum berechnet sich auf folgende Weise:

$$\frac{1087,5}{100} = 1087,5 \text{ bei } 80-90^\circ \text{ unter dem Siedpunkt}$$

$$\frac{1087,5}{20,80} = 52,2 \text{ R. E. oder:}$$

$$\text{C}_2 = 2.6 = 12 \text{ R. E.}$$

$$\text{S}_2 = 2.2 = 4 \text{ - -}$$

$$\text{N} = 7 \text{ - -}$$

$$\text{AeO} = 29 \text{ - -}$$

$$\underline{\hspace{1cm}} 52 \text{ R. E.}$$

Die Schwefelblausäure verhält sich wie die Aetherschweifelsäure. Aetherschweifelsaures Bleioxyd giebt mit Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd und Aetherschweifelsäure, und eben so Schwefelcyanblei mit Schwefelwas-

serstoff, Schwefelblei und Schwefelblausäure. In der Aetherschweifelsäure kann unmöglich freie Schwefelsäure vorkommen; ihre Formel kann nicht seyn $\text{AeO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_3$, denn sie giebt mit Baryt und Bleioxyd keine schwefelsauren Salze. Die Aetherschweifelsäure ist daher eine gepaarte Säure; der Paarling in derselben ist AeO, SO_3 , und dieser Paarling ist mit SO_3 so verbunden, daß durch Basen weder der Paarling, noch die SO_3 abgeschieden wird. Ihre Formel ist daher $(\text{AeO}, \text{SO}_3), \text{SO}_3$, analog der Naphtalinschwefelsäure $= (\text{C}_{20}\text{H}_7, \text{SO}_3), \text{SO}_3$. Eben so wenig wie die Aetherschweifelsäure freie Schwefelsäure enthält, kann die Schwefelblausäure freien Schwefelwasserstoff enthalten, denn sie giebt mit Bleioxyd kein Schwefelblei; sie ist daher, wie die Aetherschweifelsäure, eine gepaarte Säure; der Paarling ist CyS , und dieser Paarling bildet mit SH die Schwefelblausäure. Die Formel ist daher nicht $\text{CyS} + \text{SH}$, sondern $(\text{CyS}), \text{SH}$. Folglich:

Aetherschweifelsäure $(\text{AeO}, \text{SO}_3), \text{SO}_3$

Schwefelblausäure $(\text{CyS}), \text{SH}$

ätherschwefelsaures Kali $\text{KO}, (\text{AeO}, \text{SO}_3), \text{SO}_3$

Schwefelcyankalium $\text{K}(\text{CyS})\text{S}$.

Die gegebene Formel für die Schwefelblausäure erklärt alle Erscheinungen derselben, und man ist nicht genöthigt eine eigenthümliche Wasserstoffsäure eines schwefelhaltigen Radicals anzunehmen, dessen Existenz sehr zu bezweifeln ist.

**XIII. Versuche und Bemerkungen zu der Frage,
ob eine saure Verbindung von Salpetersäure mit
Harnstoff existire; von W. Heintz.**

In dem vorjährigen zehnten Heft von Poggendorff's Annalen hat Hr. Prof. Marchand einige Bemerkungen zu meiner Arbeit über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs ¹⁾ abdrucken lassen. Er wirft mir einen Irrthum, eine falsche Erklärungsweise der Differenzen unserer Versuche und einen gewagten Schluss vor.

Mein Irrthum besteht, nach ihm, darin, daß ich behaupte, Lehmann's Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs entbehre der Controle, da er nur *eine* Analyse desselben gemacht hat. Wenn Hr. Marchand, da Lehmann sowohl den Harnstoff als die Salpetersäure bestimmt hat, die eine Wägung als Controle der andern ansieht, und somit, weil die Summe der Gewichte beider Stoffe mit dem Gewicht der angewendeten Substanz übereinstimmte, die Analyse für sicher und unbezweifelbar hält, so kann ich nicht hierin seiner Meinung seyn. So viel ich urtheilen kann, ist eine quantitative Analyse erst dann für controlirt zu halten, wenn die Unmöglichkeit ihrer Unrichtigkeit vorliegt. Diefs ist aber erst dann der Fall, wenn mehrere Bestimmungen sämmtlicher bestimmbarer Bestandtheile des Körpers, der zu dem Zweck auch mehrmals dargestellt seyn muß, nach derselben, oder besser noch nach verschiedenen Methoden gemacht worden sind, und diese gut übereinstimmen. Diefs ist weder von Prout noch von Lehmann geschehen; ich kann daher beider Analysen nicht für controlirt halten, und deshalb wiederum nicht von der Existenz einer wasserfreien Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff überzeugt seyn, wenn auch eine neuerdings von Marchand angegebene Analyse dafür zu sprechen scheint. Die Uebereinstimmung dieser drei isolirt daste-

1) Diese Annalen, Bd. 66, S. 114.

henden Analysen kann aber auch nicht als ein Beweis für ihre Richtigkeit angesehen werden, da durch zwei derselben nur die Salpetersäure und nur durch eine neben dieser auch der Harnstoff bestimmt wurde, und da andererseits eine sehr bedeutende Anzahl von Untersuchungen von auf gleiche Weise erhaltenem salpetersauren Harnstoff damit im bestimmtesten Widerspruche steht.

Was nun die falsche Erklärungsweise der Analysen von Hrn. Marchand und mir betrifft, welche dieser mir zur Last legt, so begreife ich nicht, wie er der Meinung seyn kann, ich wolle behaupten, der Grund derselben sey in der bei 120° eingeleiteten Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs zu suchen. So zwar, wie Hr. Marchand meinen Aufsatz excerptirt, muß es Denen, welche in dem Meinigen nicht nachlesen, so scheinen, als wäre dieß wirklich der Fall. Ich sage nämlich: *„Es ist also gewiß, daß Marchand durch die Steigerung der Temperatur bis 120° C. eine Zersetzung einleitete, wodurch ich die Verschiedenheiten unserer Resultate erklären zu können glaubte.“* Dieß hat Hr. Marchand abgedruckt. Der darauf folgende Satz in meinem Aufsätze heist aber: *„Dieß ist aber dennoch nicht der Fall“*, und nun folgt der Grund, weshalb jene bei 120° C. eingeleitete Zersetzung *nicht* zur Erklärung unserer Differenzen dienen kann.

Eher könnte mir Hr. Marchand vorwerfen, daß ich aus meinen Versuchen den Schluß ziehe, auch er habe beim Trocknen eine Zersetzung des Salzes eingeleitet, während er doch bei den seinigen eine ganz andere Verbindung vor sich haben konnte. Als ich meinen Aufsatz schrieb, glaubte ich nicht, dieß annehmen zu dürfen, weil Hr. Marchand selbst, wie aus seinem Aufsätze, namentlich dem Schluß desselben, hervorgeht, der Meinung zu seyn schien, die Verbindung analysirt zu haben, welche immer sich abscheidet, wenn Harnstoff durch überschüssige Salpetersäure gefällt wird. Wenigstens muß man es aus diesem Aufsätze schließen, und wenn ein Druckfehler, den Hr. Marchand in einer Anmerkung zu seiner „Nachträglichen Bemerkung“

kung etc.«¹⁾ zu verbessern bittet, den Sinn seines Aufsatzes entstellt, so ist dieß eben nicht meine Schuld, und ich war, auf Hrn. Marchand's eigene Autorität gestützt, berechtigt, anzunehmen, daß er dieselbe Verbindung analysirt habe, wie ich.

Als ich Hrn. Marchand's ersten Aufsatz²⁾ von Neuem durchlas, stiefs mir ein Zweifel auf, ob er nicht doch etwa den salpetersauren Harnstoff anders dargestellt habe, wie ich. Er sagt nämlich: *»Zuerst wandte ich salpetersauren Harnstoff an, welcher aus seiner Auflösung durch Zusatz von Salpetersäure ausgefällt war«*. Es bleibt in der That ungewiß, ob Hr. Marchand reinen oder salpetersauren Harnstoff in Wasser aufgelöst und mittelst Salpetersäure niedergeschlagen hat. Ja es muß jeder unbefangene Leser der Construction des Satzes gemäß letzteres für seinen wahren Sinn halten. Dessen ungeachtet glaubte ich aus dem letzten Satze des Aufsatzes schließen zu dürfen, daß Hr. Marchand dennoch eine Auflösung von reinem Harnstoff zur Darstellung seines Salzes angewendet hat. Obgleich dieser Schluß seine Bestätigung durch die oben erwähnte *»Nachträgliche Bemerkung etc.«* erhalten hat, so schien es mir doch der Mühe werth, *da in der That eine in der Kälte bereitete concentrirte wäßrige Auflösung von salpetersaurem Harnstoff durch Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag absetzt*, die so erzeugte Verbindung auf ihren Gehalt an Salpetersäure zu untersuchen, obgleich sie alle Eigenschaften mit dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Salze theilt, selbst die, aus ihrer wäßrigen Auflösung durch Salpetersäure gefällt zu werden.

Ich stellte die Verbindung zwei Mal dar, trocknete sie bei 100° C. und bestimmte die darin enthaltene Salpetersäure, nach derselben Methode, mit kohlsaurem Baryt und Schwefelsäure, wie Marchand und nach ihm auch ich sie schon früher angewendet haben.

0,762 Grm. der einen Substanz gaben 0,7243 Grm. schwe-

1) Journ. f. pract. Chem., Bd. 35, S. 481. — 2) Ebend., Bd. 34, S. 248.

felsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,3363 Grm. oder 44,14 Proc. Salpetersäure.

Aus 1,190 Grm. der zweiten erhielt ich 1,1215 Grm. schwefelsaure Baryterde, d. h. 0,5208 Grm. oder 43,76 Proc. Salpetersäure.

Außerdem untersuchte ich noch ein Salz, welches aus einer sehr sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich großen Krystallen angeschossen war.

0,744 Grm. desselben gaben 0,707 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs beträgt 0,3283 Grm. oder 44,13 Proc. Salpetersäure.

0,832 Grm. eines anderen auf dieselbe Weise erhaltenen Salzes gaben 0,790 Grm. schwefelsaure Baryterde, d. h. 44,09 Proc. Salpetersäure.

Der Formel $C^2H^4N^2O^2 + \ddot{N} + H$ entspricht ein Gehalt an Salpetersäure von 43,85 Proc. Diefs ist so nahe den gefundenen Mengen gleich, daß ich nicht zweifle, daß auch diese, wie oben erwähnt, erhaltenen Verbindungen so zusammengesetzt sind, wie die von mir früher mittelst der Elementaranalyse untersuchten. Es folgt aber mit Bestimmtheit aus diesen Versuchen, daß auch die Verbindung, welche dadurch erhalten wird, daß salpetersaurer Harnstoff in Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittelst Salpetersäure gefällt wird, oder die sich bei freiwilligem Verdunsten einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Harnstoff in Salpetersäure abscheidet, nicht die von Hrn. Marchand angegebene Zusammensetzung hat.

Endlich habe ich noch des gewagten Schlusses Erwähnung zu thun, welchen mir Hr. Marchand vorwirft. In meinem Aufsätze beschrieb ich folgenden Versuch: Eine gewogene Menge bei 100° getrockneten Harnstoffs wurde mit einem starken Ueberschuß von Salpetersäure versetzt, die Mischung bei 60° bis 80° C. eingedampft, und bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der Gewichtszuwachs entsprach stets einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser. Ich schloß daraus, daß es keine Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff geben könne, die mehr als ein

Atom der Säure auf ein Atom Harnstoff enthielte. Hr. Marchand hält diesen Schluss für gewagt. Man erlaube mir die Gründe, welche mich zu demselben leiteten, näher anzugeben. Ich ging von dem gewiss von Jedermann anerkannten Grundsatz aus, dass das Resultat vollkommen gleicher Bedingungen stets dasselbe seyn muss. Wenn ich also nach Hrn. Marchand's Darstellungsweise seines sauren Salzes Harnstoff in Wasser auflöste und überschüssige Salpetersäure hinzufügte, so musste ich dieselbe Verbindung in der Mischung haben, wie er, vorausgesetzt, dass die zu seinen und meinen Versuchen angewendeten Substanzen vollkommen rein waren. Für die Reinheit der meinen kann ich bürgen. Dampfte ich nun diese Auflösung ab, so war nicht einzusehen, weshalb die saure Verbindung, welche, wenn sie existirte, aus obigen Gründen in der Flüssigkeit enthalten seyn musste, beim Abdampfen derselben zwischen 60° und 80° C. zersetzt werden sollte, da die Verwandtschaft zwischen der Salpetersäure und dem Harnstoff in dieser Verbindung nach Hrn. Marchand so groß ist, dass sie bei 140° C. nichts von ihrer Salpetersäure verliert. Hr. Marchand ist sogar der Meinung, dass bei dieser Temperatur die Verbindung noch nicht zersetzt wird, was doch bei dem von mir untersuchten Salze schon bei 120° C. der Fall war. Es muss also die von ihm dargestellte Verbindung eine sehr große Stabilität haben. Trotz dem war der erhaltene Gewichtszuwachs der Menge Salpetersäure und Wasser entsprechend, welche das neutrale Salz enthält. Es wird daher nicht ein gewagter Schluss genannt werden dürfen, wenn ich, hierauf gestützt, gegen Hrn. Marchand's Meinung, die Nichtexistenz ¹⁾ einer sauren Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff behauptete. Doch gebe ich Hrn. Marchand gern zu, dass dieser Beweis dann ganz seine Kraft verliert, wenn die Umstände, welche bei Darstellung seines Salzes in Betracht kamen, verschieden von denen waren, welche bei Bildung der neutralen Verbindung obwalten. Diefs ist es, was Hr. Marchand in seiner »Nach-

1) Von einem Beweise für die absolute Nichtexistenz einer Verbindung kann natürlich nie die Rede seyn.

träglichen Bemerkung etc.« dadurch andeutet, daß er jene verschiedenen Umstände zu ermitteln sucht. Er hat sie aber nicht angegeben, ja trotz vieler Versuche den Grund der Bildung seines Salzes nicht auffinden, er hat es sogar eben so wenig, wie irgend einer der Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, wieder darstellen können. Es ist also für jetzt kein Beweis für diese seine Meinung vorhanden, weshalb ich meinerseits ihr nicht beitreten kann.

Das Wesentliche unserer verschiedenen Ansichten besteht aber eigentlich in der verschiedenen Beantwortung der Frage, ob es eine saure Verbindung der Salpetersäure mit Harnstoff giebt oder nicht. Ich wende mich zur Kritik derselben.

Die Annahme ihrer Existenz stützt Hr. Marchand auf drei Analysen eines Salzes, das durch Fällung des Harnstoffs aus seiner Auflösung mit Salpetersäure erhalten war, und auf eine Untersuchung eines anderen, welches aus einer sehr sauren Auflösung in der Kälte angeschossen war. Durch welche Eigenschaften diese Salze sich von dem neutralen, dessen Existenz unbestreitbar ist, unterscheiden, hat er nicht angegeben. Er stützt sich also bei der Annahme der sauren Verbindung *allein* auf seine Analysen. Er hat jedoch nur den Gehalt dieser Verbindungen an Salpetersäure bestimmt, und außerdem differiren die Resultate dieser vier Bestimmungen unter einander um 1,13 Proc., eine Differenz, die viel größer ist, als sie sonst bei genauen Analysen zu seyn pflegt. Endlich hat Hr. Marchand die bei 140° getrocknete Verbindung auf ihren Gehalt an Salpetersäure untersucht, und schließt aus einer einzigen Bestimmung derselben, die Verbindung sey wahrscheinlich wasserfrei geworden, obgleich das Resultat des Versuchs von dem der Berechnung um 1,4 Proc. abweicht. Es ist zu bedauern, daß Hr. Marchand nicht eine Elementaranalyse seines Salzes gemacht hat. Dadurch würde er seine Ansicht von der Zusammensetzung desselben mit Bestimmtheit haben beweisen können, während so schon bei bloßer Betrachtung der Versuche, abgesehen von allen anderen Gründen gegen

die Existenz einer sauren Verbindung, mancher Zweifel gegen die Richtigkeit von Hrn. Marchand's Resultaten aufkommen mufs.

Sämmtliche Elementaranalysen, die bisher zur Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs angestellt worden sind, stimmen so genau mit einander überein, wie es irgend verlangt werden kann. Die Uebereinstimmung von Regnault's und meinen Analysen mit der Berechnung habe ich schon in meinem Aufsätze nachgewiesen. Neuerdings haben Fehling ¹⁾ und Schlieper ²⁾ die Elementaranalyse zu Untersuchung dieser Verbindung angewendet, und auch ihre Resultate stimmen mit denen von Regnault und mir genau überein. Sie fanden:

	Fehling.	Schlieper.		Berechnet.
		I.	II.	In 100.
Kohlenstoff	9,9	10,18	9,89	9,74
Wasserstoff	4,3	4,14	4,05	4,04
Sauerstoff	—	—	—	34,40
Stickstoff	—	—	—	51,82

Schlieper fand ausserdem das Volumverhältniß des Stickstoffs und der Kohlensäure, welche bei der Verbindung sich bilden, $= 3 : 2$, was gleichfalls mit der Formel $C^2H^4\overset{\cdot\cdot}{N}^2O^2 + \overset{\cdot\cdot}{N} + H$ übereinstimmt.

Endlich finden meine Bestimmungen der Salpetersäure in der Verbindung mittelst kohlensaurer Baryterde und Schwefelsäure ihre Bestätigung in der Arbeit von Fehling und in den späteren Untersuchungen des Hrn. Marchand selbst, der in der Absicht, die Bedingungen der Bildung des sauren Salzes auszumitteln, mehrfach den salpetersauren Harnstoff darstellte und seinen Gehalt an Salpetersäure bestimmte. In fünf Versuchen erhielt Hr. Marchand Zahlen, die mit Bestimmtheit nachweisen, daß die neuerdings von ihm untersuchten Verbindungen den von mir untersuchten, was den Salpetersäuregehalt betrifft, gleich zusammengesetzt waren. Fehling ist zu denselben Resultaten gekommen. Seine fünf Bestimmungen der Salpetersäure bestätigen die Formel $C^2H^4\overset{\cdot\cdot}{N}^2O^2 + \overset{\cdot\cdot}{N} + H$.

1) Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 55, S. 249. — 2) A. a. O. S. 256, Anm.

Die Untersuchungen von Werther, welche Hr. Marchand in seiner »Nachträglichen Bemerkung« anführt, sprechen auch nicht für die Existenz einer sauren Verbindung, obgleich sie mit den meinigen nicht genau übereinstimmen. Werther fand nämlich stets *weniger* Salpetersäure, als der neutralen Verbindung entsprechen würde. Fehling und ich haben gezeigt, und ich habe es durch neue Versuche bestätigt gefunden, daß der salpetersaure Harnstoff schon bei 120° C. sich unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak zersetzt. Der Rückstand enthält dann weniger Salpetersäure, als das unzersetzte Salz. Werther hat seine Verbindungen bei 125° C. getrocknet, und es erklären sich also dadurch die Differenzen unserer Versuche hinreichend. Hr. Werther hatte die Güte, mir etwas des von ihm untersuchten Salzes zur Analyse zu überlassen. Ich fand 44,12 Proc. Salpetersäure in der bei 100° getrockneten Verbindung. Dieser Versuch bestätigt die Erklärungsweise unserer verschiedenen Resultate vollkommen.

Gegen die Existenz einer sauren Verbindung sprechen noch die oben angeführten Versuche. Wenn eine Verbindung aus einer Auflösung mittelst einer andern niederschlagen wird, so vermuthet man von vorn herein, daß der Grund dieser Fällung darin zu suchen ist, daß erstere von letzterer etwas aufgenommen hat, und daß dadurch eine schwerer lösliche Verbindung erzeugt worden ist. In den erwähnten Versuchen wurde salpetersaurer Harnstoff in Wasser aufgelöst und mit Salpetersäure gefällt; man sollte also vermuthen, daß jener dabei noch mehr von dieser Säure aufgenommen hat. Die Analysen beweisen das Gegentheil, und es ist auch auf diese Weise nicht möglich eine saure Verbindung zu erhalten.

Endlich habe ich gezeigt, daß beim Abdampfen von Harnstoff mit überschüssiger Salpetersäure die von Hrn. Marchand angegebene, nach ihm bei 140° noch nicht zersetzbare saure Verbindung sich nicht bildet, wenn man sie auch bei nur 60° bis 80° C. abdampft und bei 100° C. vollständig trocknet.

Erwägt man, daß Hr. Marchand selbst die Gründe der Bildung seiner sauren Verbindung nicht anzugeben, ja daß sie nicht mehr darzustellen vermag, so liegt es wohl näher, den Grund des Resultats seiner früheren Analysen in einer Verunreinigung der von ihm untersuchten Substanz oder der angewendeten Reagentien zu suchen, als die Existenz einer sauren Verbindung anzunehmen. Ich meinerseits kann nicht anders als diese Ansicht für die meine anerkennen.

Nach dem Angeführten überlasse ich es der Entscheidung der Chemiker, ob die von Hrn. Marchand angegebene Verbindung als existirend angenommen werden dürfe oder nicht.

Schließlich bemerke ich noch, daß ich Hrn. Marchand's Meinung nicht theilen kann, daß wenn ein Chemiker, und sey es der ausgezeichnetste, irgend eine Verbindung erhalten zu haben angiebt, die er nur durch die Resultate einiger Analysen charakterisirt, durch welche aber auch nur ein Bestandtheil derselben bestimmt wird, diese Verbindung in unsere Wissenschaft als existirend aufgenommen werden müsse, auch wenn es allen anderen sich damit beschäftigenden Personen nicht gelingt, sie wieder zu erhalten, ja selbst dem nicht, der sie zuerst dargestellt zu haben glaubte. Gelingt es aber Hrn. Marchand, seine Verbindung wieder zu erhalten und die Bedingungen ihrer Bildung anzugeben, so bin ich gewiß der Erste, der seiner Meinung beitriff.

XIV. *Einfaches Verfahren, Stahllamellen bis zum Maximum ihrer Tragkraft zu magnetisiren;* *con R. Böttger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser, wie die beiden folgenden Notizen, aus dem nächstens erscheinenden 3. Hefte seiner „Beiträge zur Physik und Chemie“.)

Es sind in der neueren Zeit eine Menge Verfahrungsweisen, natürlichen Magneten sowohl, wie Stahlstäben und Stahl-

Stahllamellen einen bleibenden Magnetismus zu ertheilen, bekannt geworden, daß es wünschenswerth erschien, vergleichende Versuche über alles der Art bekannte anzustellen, um namentlich zu sehen, welche von allen diesen Methoden sich wohl in der Praxis als die bewährteste empfehlen möchte. Solche Versuche habe ich denn zu verschiedenen Zeiten und in sehr großer Anzahl angestellt, und dabei selbst gemachte Erfahrungen und Beobachtungen in der einen oder der anderen Weise nicht außer Acht gelassen. Ich habe dabei Resultate, gestützt auf Messversuche, hervorgehen sehen, deren vorläufige *Andeutung* gewiß Manchem hier willkommen seyn dürfte. Ein Hr. Billand theilte bekanntlich im Jahre 1843 der Pariser Academie ein in den *Compt. rend.*, *Tom. XVII*, p. 248, näher beschriebenes und in diesen Annalen in Bd. LX, auf S. 320, zur Sprache gebrachtes Verfahren mit, *Magneteisensteinen* auf dem Wege der Kunst einen dauernden starken Magnetismus zu ertheilen, ohne zu wissen, daß ganz dasselbe Verfahren bereits schon früherhin von Aimé ¹⁾ in Anregung gebracht worden. Billand empfiehlt nämlich, einen natürlichen Magnet zwischen mälsig angefachten Kohlen langsam zu erhitzen, die Hitze allmählig bis zur Rothgluth zu steigern, und ihn dann an die Pole eines kleinen Elektromagneten anzulegen und den Contact bis zu dem nach und nach eintretenden Erkalten des Magneteisensteins zu unterhalten, wobei er außerdem als noch besonders vortheilhaft hervorhebt, die Stärke des den Elektromagnet erzeugenden Stromes in eben dem Verhältnisse wachsen zu lassen, in welchem sich die Temperatur des Magneteisensteins deprimire.

Abgesehen davon, daß diese Art sich, behufs technischer oder wissenschaftlicher Zwecke, stark wirkende Magnete zu verschaffen, in unseren Tagen gar keine Anwendung mehr findet, und aus längst bekannten Gründen sich auch als völlig unpractisch erweist, sey hier nur das noch erwähnt, daß die auf diese Weise erzielte Tragkraft des Magneteisensteins (die, beiläufig gesagt, *höchst unbedeutend* ist) der-

1) Bd. XXXV, S. 206.

jenigen, welche man erhält, wenn man den Stein bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. im nicht erhitzten Zustande, derselben Procedur unterwirft, meinen Beobachtungen zufolge, *völlig gleich* ist, und daß ferner das Ablöschen eines so behandelten *erhitzten* Steins, in Wasser, wovon namentlich Aimé sich kein besonderes günstiges Resultat verspricht, *ganz unwesentlich* ist. Auch kann ich die Erfahrung des letzteren, daß eine weiche, zuvor glühend gemachte und so an die Pole eines kräftigen Elektromagnet angelegte, hierauf in Wasser abgelöschte und gehärtete Stahl-lamelle zu einem kräftigeren Magnet werde, als bei nicht vorher eingeleiteter Erhitzung, keineswegs bestätigen, indem ich durch angestellte Melsversuche gefunden, daß durchaus kein merklicher Unterschied zwischen beiden Verfahrensweisen obwaltet. Es fragt sich nun noch, ob die erst ganz vor Kurzem von dem Cantonrichter Elias in Harlem empfohlene Methode ¹⁾ allen Anforderungen, die man an ein Verfahren der Art, welches sich zur Aufgabe gemacht, die *allergrößte Tragkraft* in einer Stahllamelle mittelst Elektromagnetismus zu erzielen, wirklich entspreche. Ich muß gestehen, daß, meinen Beobachtungen zufolge, das Elias'sche Verfahren zwar von allen bis *jetzt* bekannt gewordenen als das *einfachste* und *zweckmäßigste* genannt zu werden verdient, daß man aber in vielfacher Beziehung ein noch weit *vortheilhafteres* Resultat (namentlich was die *absolute Gleichheit* der Stärke und Tragkraft *beider Schenkel* einer *Stahllamelle* betrifft) erhält, wenn man (wenigstens bei der Magnetisirung einer stimmgabelförmig gebogenen *Stahllamelle*) zwar ganz so wie Elias in der unten angeführten Stelle beschrieben verfährt, aber statt der daselbst empfohlenen *einfachen Drahtspirale*, sich vielmehr einer *doppelten*, d. h. einer wie eine ∞ geformten *Bandspirale* und derjenigen Streichmethode bedient, die meines Wissens zuerst von F. Fischer (vergl. dessen kleine Brochüre, welche betitelt ist: „Practische Anleitung zur vortheilhaften Verfertigung und Zusammenfügung künstlicher Magnete, besonders der

1) Vergl. Bd. LXII, S. 249.

Hufeisen u. s. w., Heilbronn 1833*) in Ausübung gebracht wurde, daß man nämlich hier in unserem Falle beide Schenkel der Lamelle *zugleich* dem elektromagnetischen Strome aussetzt. Man gewinnt auf diese Weise, falls sonst Alles, namentlich Breite und Länge der Bandspirale, zu der Stärke der zu diesen Versuchen dienenden Grove'schen Batterie in gehörigem Verhältnisse steht, Stahlmagnete von kaum geahnter Tragkraft, und ich nehme daher keinen Anstand, dieses etwas abgeänderte Verfahren allen docirenden Physikern, den Mechanikern u. s. w., aufs Dringendste zu empfehlen.

XV. Ueber Amalgamation des Stabeisens, Stahls und Gufseisens behufs der sogenannten Feuervergoldung; von R. Böttger.

Fast alle Handbücher der Chemie stimmen darin überein, daß wegen der äußerst geringen Affinität des Quecksilbers zu Stabeisen, Stahl und Gufseisen, eine Amalgamation oder wirkliche Verbindung dieser letzteren mit ersterem, zur Zeit ein noch nicht gelöstes Problem sey, und daß höchstens nur bei gleichzeitiger Anwesenheit und Vermittlung von *Kalium* oder *Natrium* eine ganz oberflächliche Verbindung der Art bis jetzt habe zu Wege gebracht werden können. Da ich mich nun auf specielles Ansuchen mehrerer ausgezeichneten Techniker schon vor Jahren veranlaßt sah, diesem Gegenstande meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, und ich, durch gewisse Analogien geleitet, auch wohl vermuthen konnte, eine Amalgamation des Eisens müsse jedenfalls auch ohne Mit-anwendung des kostspieligen Kaliums zu bewerkstelligen seyn, so sann ich auf Mittel, dies auf eine wo möglich einfache und wohlfeile Weise zu erreichen. Es galt nämlich, ein practisches Verfahren aufzufinden, Stabeisen, Stahl und Gufseisen, behufs der Feuervergoldung, ohne diese Me-

alle zuvor mit einem Ueberzuge von Kupfer zu versehen, zu verquicken.

In dem Verhalten des Natriumamalgams zu gewissen Salzsolutionen, mit welchem ich früherhin vielfache Versuche zur Gewinnung des Ammoniumamalgams angestellt hatte ¹⁾, fand ich für vorliegenden Zweck einen gewissen Anhaltspunkt, indem ich schloß, daß wahrscheinlich auch wohl das stark elektropositive Zink geeignet seyn möchte, die Verbindung des Eisens mit Quecksilber zu vermitteln. Ohne den Leser mit Aufzählung aller derjenigen Vorversuche, deren Anstellung ich zur Erreichung des vorgesteckten Zieles für nöthig erachtete, zu ermüden, will ich vielmehr sogleich das Verfahren selbst in der Kürze hier mittheilen, wobei ich nicht unterlassen mag, zu bemerken, daß sich dasselbe wegen seiner großen Einfachheit auch bereits schon den Weg in einige große Stahlwarenfabriken gebahnt hat.

Man bringe in ein glasurtes Thongefäß, oder besser, in ein Porcellangefäß 12 Gewichtstheile Quecksilber, 1 Theil Zink, 2 Th. Eisenvitriol, 12 Th. Wasser und $1\frac{1}{2}$ Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew., werfe das zu amalgamirende Stab- oder Gufseisen, oder den Stahl ebenfalls in jenes Gefäß, bringe die Masse zum Kochen, oder falls man vielleicht nur einen Theil eines gusseisernen oder stählernen Gegenstandes zu verquicken Willens seyn sollte, senke man nur diesen ein. In ganz kurzer Zeit findet man, daß sämtliche Gegenstände, seyen sie aus Stahl, Guß- oder Stabeisen, mit einer spiegelblanken dünnen Schicht Quecksilbers überzogen sind. Der Vortheil so behandelten Eisens behufs der Feuervergoldung springt in die Augen, da das hier in vieler Beziehung störend wirkende Kupfer, womit man das im Feuer zu vergoldende Eisen zuvor überziehen mußte, gänzlich wegfällt. Auf dem so mit Quecksilber überzogenen Eisen breitet sich das zur Vergoldung dienende Goldamalgam sehr gleichförmig aus; es bedarf dann nur noch der Erhitzung, um alles Quecksilber und mit diesem vielleicht auch Spuren von Zink zu verflüchtigen,

1) Vergl. meine Beiträge zur Physik und Chemie. Heft I, S. 86.

und den eisernen Gegenstand mit einem Ueberzuge von reinem kupferfreien Golde hervortreten zu sehen.

XVI. Ueber die Gewinnung reinen Eisens in coherenter Gestalt mittelst Galvanismus;

von R. Böttger.

Die Beobachtung Pélilot's, auf chemischem Wege durch Zerlegung des Eisenchlorürs mittelst darübergeleiteten Wasserstoffgases reines Eisen, theils in glänzenden Octaëdern, theils in kleinen schmiedbaren Lamellen zu gewinnen, war für mich zu interessant, als daß ich hätte unversucht lassen sollen, ob es nicht vielleicht auch möglich sey, auf *galvanischem Wege, mit oder ohne Batterie*, denselben Zweck zu erreichen. Es ist früherhin zwar schon einmal (in der neueren Zeit, wenn ich nicht irre, von Capitaine) behauptet worden, daß man bei Behandlung einer möglichst neutral reagirenden concentrirten Lösung von Eisenchlorür durch bloßes Kochen mit Zink, metallisches Eisen gewinnen könne; indess beruhen diese und ähnliche Angaben sicherlich auf Täuschungen, indem mir niemals, wie mannichfach ich auch den Versuch und die dabei in Betracht kommenden Umstände abändern mochte, gelang, metallisches Eisen überhaupt, noch viel weniger eine reine, fest zusammenhängende Eisenmasse auf diesem Wege zu produciren. Meinen Beobachtungen zufolge ¹⁾ sieht man nämlich bei der Behandlung der Eisensalze mit *bloßem Zink* meist nur *Oxydhydrat*, und in einzelnen Fällen ein grauschwarzes, wie Hammerschlag aussehendes, die Magnetnadel afficirendes *Oxyduloxyd* resultiren, während Gold-, Platin-, Palladium-, Kadmium-, Silber-, Kupfer-, Zinn-, Bleisalze u. s. w. bei gleicher Behandlung lediglich ihre metallische Grundlage absetzen.

1) Vergl. *Frankfurter Gewerbfreund*, Jahrg. IV, S. 212 *Anmerk.*

Bei weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes, namentlich bei der Untersuchung, ob vielleicht bei der Zerlegung des einen oder des anderen Eisensalzes mittelst einer *constant wirkenden galvanischen Säule* reines metallisches Eisen sich möchte gewinnen lassen, habe ich das Vergnügen gehabt, höchst interessante Resultate hervorgehen zu sehen. Meine früheren, die galvanische Zerlegung gewisser Doppelsalze des *Zinks*, *Platins* und *Nickels* betreffenden Beobachtungen berechtigten mich gewissermaßen zu der Annahme, es möchten sich auch wohl die entsprechenden Doppelsalze des Eisens auf dieselbe einfache Weise zerlegen lassen. Und in der That habe ich meine Vermuthung vollkommen bestätigt gefunden. Zersetzt man nämlich mit einer etwa aus drei oder vier sechs- bis achtquadratzölligen Elementen bestehenden Daniell'schen constant wirkenden Batterie eine gesättigte Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak* oder von *Ammoniumeisenchlorür* mit der Vorsicht, daß die in die Salzlösung eingetauchte, aus einem Eisenblech bestehende Anode durch eine *Membran* von der Kathode geschieden ist, so sieht man augenblicklich die letztere sich mit einer spiegelblanken, fast silberweißen Schicht metallischen Eisens bekleiden. Regulirt man, durch Einschaltung einer Magnetnadel, den elektrischen Strom genau so, daß an der Kathode kein Wasserstoffgas frei wird, so sieht man, falls man die Eisensalzlösung immer auf dem Punkte der Sättigung erhält, schon innerhalb weniger Tage die Kathode mit einer dicken Schicht reinen Eisens überwachsen. Auf diese Weise ist es mir gelungen ein Guldenstück galvanoplastisch zu copiren, muß aber bemerken, daß die auf diese Weise erzeugte Eisenplatte eine solche Sprödigkeit besaß, daß es kaum gelang, sie unbeschädigt von dem Guldenstücke zu trennen. Bei einem auf diese Eisenmünze geführten schwachen Hammerschlag sah ich sie in unzählige Stücke zerspringen, ich glaube daher nicht, daß die Gewinnung des Eisens auf galvanoplastischem Wege jemals zu technischen Zwecken wird sich benutzen lassen, obwohl das Factum an sich in rein wissenschaftlicher Beziehung gewiß von einigem Interesse ist.

Fortgesetzte Versuche haben mich ferner gelehrt, daß ein *Gemisch* von *Ammoniumeisenchlorür* und *schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak* noch weit geeigneter ist, bei seiner Zersetzung auf galvanischem Wege, metallisches Eisen auszuscheiden, als jedes der genannten Salze für sich. Da man nun bekanntlich bei der Vermischung und Auflösung von ungefähr 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil Salmiak in Wasser eine Salzlösung erhält, aus der in einiger Zeit zuerst schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, und am Ende Ammoniumeisenchlorür herauskrystallisirt, so empfehle ich zu der mehrerwähnten Eisenproduction auf galvanischem Wege, sich stets einer *concentrirten Lösung von 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil Salmiak* zu bedienen.

Selbst ohne Mitanwendung einer Daniell'schen Batterie und zwar durch bloßen einfachen Contact mittelst eines Zinkstäbchens ist man im Stande ein elektronegatives Metall in vorerwähnter Salzsolution mit einer dünnen, spiegelblanken Schicht metallischen Eisens zu bekleiden. Erhitzt man nämlich eine ziemlich gesättigte Lösung von Salmiak und Eisenvitriol in einer Porcellanschale zum heftigsten Sieden, und senkt dann ein blank geschauert Kupfer- oder Messingblech unter gleichzeitiger Berührung eines Zinkstreifens in jene Lösung, so überziehen sich in wenig Augenblicken jene Metallbleche mit einer dünnen Schicht Eisen, welche so fest haftet, daß sie recht gut den Polirstahl verträgt, und eine genäherte Magnetenadel heftig afficirt. Bedient man sich statt eines Zinkstreifens vielmehr einer Quantität *granulirten Zinks*, welches man unmittelbar in die kochende Eisensalzlösung wirft, und trägt dann Sorge, daß der mit Eisen zu überziehende Gegenstand mit mehreren Zinkpartikelchen zugleich in Contact kommt, so erscheint der Eisenüberzug fast momentan.

XVII. *Einiges über die Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien;*
von Th. Scheerer in Christiania.

Das specifische Gewicht eines Minerals zu bestimmen, ist sehr leicht, wenn es sich dabei nur um eine bis zur ersten Decimalstelle gehende Genauigkeit handelt, schwieriger aber, wenn die Genauigkeit sich bis zur zweiten, und sehr schwierig, wenn sie sich bis zur dritten Decimalstelle erstrecken soll; und wenn noch hinzukommt, dafs man nur eine geringe, kaum 1 bis 2 Grn. überschreitende Menge des Minerals besitzt, und dafs dasselbe zu den specifisch schweren gehört. Hat man ein einzelnes, hinreichend grofses und reines Stück eines Minerals, so giebt es kaum eine einfachere und zweckmäfsigere Methode zur Bestimmung seines spec. Gewichts, als dafs man dasselbe, an einem Haare aufgehängt, unter Wasser wägt. Sehr oft ist man aber genöthigt das Mineral in vielen kleinen Stücken oder sogar in Pulverform anzuwenden, und in diesem Falle ist der Ausfall der Wägung in hohem Grade von der dazu angewendeten Vorrichtung abhängig. Nicht selten bedient man sich hierzu eines an einem dünnen Metallbügel befestigten Uhrglases, auf welchem die betreffenden kleinen Stücke oder das Pulver des Minerals unter Wasser gewogen werden. Ein solcher Apparat ist jedoch, selbst wenn man ihn mit einer sehr guten Waage (z. B. einer Oertling'schen oder Kleiner'schen) in Verbindung setzt, sowohl wegen seiner Form, als der zwischen Glas und Wasser stattfindenden Friction, mit einer nicht unbedeutenden Trägheit behaftet, durch welche leicht eine Unsicherheit von einigen Milligrammen entsteht. Ein genaueres Resultat erhält man bei Anwendung eines konischen Eimerchens von Silber mit einem nach aufsen gewölbten Boden, wie ihn Mar-

chand und ich zur specifischen Gewichtsbestimmung des Schwefels ¹⁾ in seinen dimorphen Zuständen angewendet haben. Schon seit einigen Jahren bediene ich mich jedoch eines andern Apparats, den ich, wegen seiner noch größeren Zweckmäßigkeit, glaube anempfehlen zu können.

Fig. 1.



Fig. 2.



Die Construction dieses Apparats geht aus den Fig. 1 und 2 hervor. Fig. 1 zeigt die beiden auseinandergenommenen Theile *a* und *b* des Apparats in perspectivischer Ansicht, Fig. 2 den zusammengesetzten Apparat im senkrechten Durchschnitt. Jeder der beiden Theile ist aus einem massiven Stück Silber auf der Drehbank gedreht. Der untere Theil *b* wird nur durch Friction von dem oberen Theile *a* festgehalten. Bei *c* wird das zum Aufhängen der Vorrichtung bestimmte Haar befestigt. Der Raum *m* ist

dazu bestimmt, die Stücke oder das Pulver des Minerals aufzunehmen, dessen spec. Gewicht bestimmt werden soll. Der von mir gebrauchte Apparat, welcher etwa von der in der Zeichnung angegebenen Größe ist, wiegt 17,8 Grm.

Um eine specifische Gewichtsbestimmung vermittelst dieser Vorrichtung vorzunehmen, verfahre ich folgendermaßen. Sowohl das abgewogene Mineral wie der auseinandergenommene Apparat werden, jedes für sich, unter destillirtem Wasser ausgekocht und darunter hinreichend erkalten gelassen. Man schließt darauf den Apparat unter Wasser, und bringt ihn in diesem mit Wasser gefüllten Zustande

1) Erdmann's und Marchand's Journal, Bd. 24, S. 139.

in die mit Wasser gefüllte Schale, welche die Mineralstücke enthält. Am sichersten und bequemsten geschieht das Einfüllen der letzteren in den unteren Theil *b*, wenn dieser, nach dem Oeffnen des Apparats, in einen unter dem Wasser derselben Schale befindlichen Platintiegel einigermaßen aufrecht gestellt wird, und man alsdann die einzelnen Mineralstücke mit Hülfe einer Pincette hineinbringt. Der solcherweise gefüllte untere Theil *b* wird nun durch den oberen Theil *a* unter Wasser geschlossen, und vermittelt eines Haares, welches an jedem Ende mit einer kleinen Schlinge versehen ist, aus der Schale in ein mit Wasser gefülltes Glas gehoben und an die Wage gehängt. Ist man genöthigt das Mineral in Pulverform anzuwenden, so ist die Operation des Einfüllens mit etwas mehr Schwierigkeit verbunden. Man kocht alsdann das Pulver am besten in einem Platintiegel aus, den man, nach dem Erkalten, sammt dem darin befindlichen Wasser und Mineralpulver, unter das Wasser der Schale bringt, in welcher sich der Apparat befindet, worauf man leicht einen Weg finden wird, auf welchem das Pulver in den Theil *b* gebracht werden kann. Uebrigens brauche ich kaum daran zu erinnern, daß es durchaus nicht nöthig ist, die ganze Quantität des abgewogenen Mineralpulvers in den Apparat zu bringen, da es sich von selbst versteht, daß man nach jeder specifischen Wägung das *wirklich* dazu angewendete Quantum des Minerals durch eine zweite (absolute) Wägung näher bestimmen muß.

Sowohl wegen seiner Form als der zwischen polirtem Metall und Wasser stattfindenden geringen Friction bewegt sich der Apparat mit großer Leichtigkeit im Wasser auf und nieder, und die Wage (ich bin im Besitz einer Kleiner'schen) verliert so wenig an ihrer Empfindlichkeit, daß 1 bis $\frac{1}{2}$ Milligrm. noch einen vollkommen deutlichen Ausschlag geben, zumal wenn man die Wage durch einen sanften Stofs an die in der Luft hängende Schale in kleine Schwingungen versetzt. Es ist jedoch hierbei erforderlich, daß man den Apparat nur an einem *einfachen*

Fig. 3.



Haare, wie Fig. 3, nicht aber an einem *doppelten*, wie Fig. 4 zeigt, befestigt hat. Dieser Unterschied scheint unwesentlicher, als er es wirklich ist. Der Grund der geringeren Empfindlichkeit im ersten Falle liegt in der Capillarität, wodurch sich, beim Aufwärtsbe-

wegen des Apparats, zwischen den beiden, dicht bei einander befindlichen Haaren ein kleiner Wasserberg α anhäuft und, beim Niederbewegen desselben, eine entsprechende Vertiefung im Wasser gebildet wird. Bei einem Haare ist dies natürlich sowohl in absolut als in verhältnissmäßig geringerem Grade der Fall.

Welche Genauigkeit in der Bestimmung des spec. Gewichts man durch diese sehr einfache Vorrichtung erreichen könne, geht aus folgenden Versuchen hervor, welche ich über das spec. Gewicht des Quarzes anstellte.

Ein ausgezeichnet reiner, vollkommen wasserklarer Quarzkrystall, dessen absolutes Gewicht 13,218 Grm. betrug, wog, an einem Haare unter Wasser befestigt, 8,235 Grm., woraus sich ein spec. Gewicht von 2,653 ergibt. Das Wasser hatte eine Temperatur von etwa 14° R. Derselbe Quarzkrystall wurde darauf in Stücke zerschlagen, und verschiedene Quantitäten derselben wurden dazu angewendet, um eine spec. Gewichtsbestimmung vermittelst des gedachten Apparats zu machen. Die Resultate waren folgende:

Gewicht der angewendeten Quarzstücke		Spec. Gewicht.	Differenz.
in der Luft.	unter Wasser.		
Grm.	Grm.		Grm.
3,226	2,010	2,653	0,000
2,573	1,604	2,655	+0,002
2,100	1,308	2,652	+0,001
1,656	1,032	2,654	+0,002
1,320	0,821	2,652	+0,001
1,066	0,664	2,652	+0,001
0,845	0,526	2,649	+0,004
0,501	0,3125	2,658	+0,005
0,344	0,215	2,666	+0,013

Es ergibt sich also hieraus, daß man bei der Anwendung dieses Apparats im Stande ist, das spec. Gewicht des Quarzes mit fast vollkommener Genauigkeit bis zur dritten Decimalstelle zu bestimmen, selbst wenn eine Quantität dieses Minerals von nur etwa 1 Grm. angewendet wird. Diefs ist eine Genauigkeit, wie sie, bei specifischen Gewichtsbestimmungen von Mineralien, in den meisten Fällen nicht leicht von größerer Schärfe erfordert wird. Bei der Bestimmung des spec. Gewichts solcher Mineralien, welche specifisch leichter als Quarz sind, braucht man, um eine gleiche Genauigkeit zu erreichen, natürlich nur etwa um so viel weniger anzuwenden, als es durch das Verhältniß, in welchem die spec. Gewichte beider Mineralien zu einander stehen, bedingt wird, während man bei Mineralien, deren spec. Gewicht größer als das des Quarzes ist, in demselben Verhältniß mehr anwenden muß.

XVIII. *Meteoreisen im Staat New-York.*

Zu Cambria, bei Lockport, in der Grafschaft Niagara, Staat New-York, hat man im August 1844 beim ersten Bepflügen eines Feldes eine Eisenmasse von ellipsoïdischer Gestalt, 18 Zoll Länge und $5\frac{1}{2}$ Zoll Breite gefunden, die sich in jeder Hinsicht als meteorisch erwies. Zersägt, polirt und mit Salpetersäure geätzt, zeigte sie, neben Punkten von Schwefelkies, die Widtmanstätten'schen Figuren sehr schön. Analysirt fanden sich darin: *Eisen* 95,540 und *Nickel* 5,037 (ohne Spur von Kupfer, Kobalt, Blei, Arsen etc.). Als indeß, nach des Herzogs De Lugnes Erfahrung (*Ann. de Mines*, T. V, p. 161), das bei der Analyse erhaltene Eisenoxyd mehrmals (8 Mal) aufgelöst und wieder gefällt wurde, ergaben sich: *Eisen* 94,224 und *Nickel* 6,353. Das spec. Gewicht betrug 7,5257. (Silliman in sein. Journ., T. XLVIII, p. 391.)

XIX. Ueber die Pflanzenernährung;

von Dr. J. Goldmann,

Lehrer der Naturwissenschaften an der Dorotheenstädtischen Stadtschule
in Berlin.

Die Theorie der Pflanzenernährung ist für den Land- und Gartenbau von so großer Wichtigkeit, daß jedem Naturforscher, dessen Geschäfte es nicht gestatten eigene Beobachtungen über diesen Gegenstand anzustellen, daran gelegen seyn muß, die Resultate genauer Versuche zu erfahren, um daraus ersehen zu können, ob sich die vom Hrn. Prof. C. H. Schultz in seiner Schrift: „Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung“, aufgestellte neue Theorie bewähre oder nicht. Aus diesem Grunde theile ich einige von meinen Untersuchungen, welche ich im Sommer 1844 und 1845 anstellte, mit.

Von verschiedenen Pflanzen wurden 200 Gran frische, gesunde Blätter ohne Stiele zur Beobachtung gewählt, und nachdem auf beiden Blattflächen unter abgekochtem Wasser mittelst einer kleinen Bürste die adhärende Luft möglichst entfernt war, wurden sie in die mit der Flüssigkeit gefüllten Glasylinder gebracht und diese auf flachen Tellern mit Spreewasser dem Lichte ausgesetzt.

Die Auflösungen der sauren Salze, Säuren etc. wurden, nach dem von Hrn. Schultz angegebenen Concentrationsgrade, in abgekochtem Regen- oder Brunnenwasser gemacht, welches ich theils in verschlossenen Gefäßen, theils an freier Luft bis zur Temperatur des Brunnenwassers hatte abkühlen lassen. Gleichzeitig mit jenen Auflösungen wurde eine gleiche Menge Blätter von derselben Pflanze in einem eben so großen Glasylinder ($1\frac{1}{4}$ Quart Inhalt), der mit gewöhnlichem Brunnenwasser oder mit kohlensaurem Brunnenwasser (solches, in welches ich hatte Kohlensäure eintreten lassen) gefüllt war, dem Lichte ausgesetzt, um daraus ersehen zu können, in welcher Flüssigkeit die größte Menge

Sauerstoff entwickelt werde. Das entwickelte Gas wurde, nachdem ich es zwei Mal in dem von mir im nächsten Hefte zu beschreibenden Apparate mit Kalkwasser geschüttelt hatte, an einem gleich lebhaften Entzünden eines glimmenden Holzspans in allen Fällen für gleich reines Sauerstoffgas gehalten.

1) Wallnufsblätter entwickelten in einer Weinsteinlösung ($\frac{1}{2}$ Proc. Weinstein in 40 Unzen abgekochten, in verschlossenen Gefäßen abgekühlten Regenwassers gelöst) innerhalb acht Stunden 11 Ccm. (Kubikcentimeter) Gas, welches 1 Ccm. Kohlensäure an Kalkwasser abtrat, während eben so viel Wallnufsblätter in Brunnenwasser 67 Ccm. Gas entwickelten, von welchen Kalkwasser 4 Ccm. absorbirte.

2) Stechapfelblätter entwickelten in solcher Auflösung innerhalb vier Stunden 8 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 26 Ccm.; Kalkwasser verschluckte von beiden Gasemengen 1 Ccm.

3) Weinblätter entwickelten in solcher Auflösung innerhalb acht Stunden 12 Ccm. Gas, von welchen Kalkwasser 2 Ccm. verschluckte. Am folgenden Tage wurden in dieselbe Lösung frische Weinblätter gebracht, welche innerhalb acht Stunden 10 Ccm. entwickelten; Kalkwasser absorbirte von diesem Gase 1 Ccm. In derselben Lösung wurden zum dritten Male frische Weinblätter dem Lichte ausgesetzt; nach acht Stunden hatten sie 10 Ccm. Gas entwickelt, welches an Kalkwasser 1 Ccm. Kohlensäure abtrat. Die saure Reaction der Auflösung war nicht verschwunden.

4) In einer Weinsteinlösung, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Regenwasser genommen wurde, entwickelten innerhalb acht Stunden Wallnufsblätter 26, Blätter von *Cornus alba* 24, Blätter von *Mentha crispata* 19, Stechapfelblätter 25, Apfelblätter 47, Weinblätter 50 Ccm. Gas. Kalkwasser absorbirte von dem Gase der Wallnufsblätter $\frac{1}{2}$, der Blätter von *Cornus alba* 2, der Blätter von *Mentha crispata* 1, der Stechapfelblätter 1, der Apfelblätter 1, der Weinblätter 1 Ccm. Eine gleiche Menge

Weinblätter entwickelte an demselben Tage innerhalb acht Stunden 58 Ccm. Gas in Brunnenwasser, und Apfelblätter 50 Ccm.; Kalkwasser absorbirte von beiden Gasmengen 1 Ccm.

In die Weinsteinsolution, in welcher Weinblätter 50 Ccm. Gas entwickelt hatten, wurden zum zweiten Male frische Weinblätter gebracht, die nach acht Stunden wiederum 50 Ccm. Gas entwickelt hatten, aber die saure Reaction der Lösung war nicht verschwunden. Ueberhaupt habe ich es bei allen Versuchen, welche ich angestellt habe, zu einem Verschwinden der sauren Reaction nicht bringen können.

5) In einer Auflösung von Weinsäure, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Regenwasser genommen wurde, gaben Eichblätter, an einem nicht besonders hellen Tage, nach acht Stunden 8 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 17, und in kohlensaurem Brunnenwasser 22 Ccm. Kalkwasser verschluckte von der ersten Gasmenge 2, von der zweiten und dritten 3 Ccm.

6) Weinblätter gaben an demselben Tage nach acht Stunden in solcher Auflösung von Weinsäure 20 Ccm., in Brunnenwasser 28, und in kohlensaurem Brunnenwasser 39 Ccm. Gas. Kalkwasser absorbirte von der ersten Gasmenge 5, von der zweiten und dritten 3 Ccm.

7) In einer Auflösung von Citronensäure, zu welcher abgekochtes, in geschlossenen Gefäßen abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, gaben Blätter von *Acer dasycarpura* nach acht Stunden 4 Ccm. Gas, in gewöhnlichem Brunnenwasser hingegen 34, und in kohlensaurem Brunnenwasser 53 Ccm. Gas. Kalkwasser verschluckte von der ersten Gasmenge nichts, von der zweiten $1\frac{1}{2}$, und von der dritten 4 Ccm.

8) Weinblätter entwickelten in einer Auflösung von Citronensäure, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, innerhalb acht Stunden 16 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 40, und in kohlensaurem Brunnenwasser 62 Ccm. Kalkwasser absorbirte von der ersten Gasmenge 2, von der zweiten 3, und von der dritten 5 Ccm.

9) In einer Auflösung von Rohrzucker, zu welcher abgekochtes und in verschlossenen Gefäßen abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, entwickelten Wallnufsblätter innerhalb acht Stunden 9 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 37 Ccm., welche an Kalkwasser 2 Ccm. Kohlensäure abtraten, während letzteres von jenen 9 Ccm. 3 absorbirte.

10) Weinblätter gaben in einer solchen Zuckerlösung nach acht Stunden 9 Ccm. Gas, in gewöhnlichem Brunnenwasser hingegen 40 Ccm., von welchen Kalkwasser 3 Ccm. verschluckte.

11) Weinblätter, Apfelblätter und Wallnufsblätter gaben in sauren Molken nach acht Stunden nur 4 Ccm. Gas, welche Kohlensäure waren.

Aus den Resultaten obiger Versuche können wir schließen:

1) Dafs grüne Pflanzenblätter in kohlenensäurehaltigem Brunnenwasser mehr Sauerstoff entwickeln, als in Auflösungen von sauren Salzen, Säuren etc.

2) Dafs die Sauerstoffmenge um so gröfser ist, je mehr Kohlensäure das Wasser enthält.

3) Dafs die grünen Pflanzenblätter mit Hülfe des Lichts fähig sind organische Säuren, Zucker etc. zu zersetzen, und dadurch Sauerstoff zu entwickeln.

Der zweiten Folgerung widerspricht jedoch die bekannte Beobachtung, dafs die Pflanzen in reinem kohlen-säurehaltigen Gase nicht fortvegetiren, sondern bald absterben, und wenn daher Hr. Prof. Schultz in §. 7 seiner Schrift sagt: der Holzsaft, als der rohe von aufsen eingesaugte Nahrungssaft der Pflanzen, wie ihn die Birken, Ahorn, die Pappeln im Frühling, in den wärmeren Ländern die Palmen bei Verwundungen ausfliessen lassen, müfste hiernach nichts als Kohlensäure seyn, so müssen wir ihm nach obiger Erscheinung erwiedern, dafs gerade in einem solchen Falle keine Sauerstoffentwicklung stattfinden würde.

Unserer dritten Folgerung widerspricht die Beobachtung, dafs die grünen Blätter in einer Auflösung von Weinstein, Säuren etc., wenn solche in abgekochtem Regen- oder Brun-

nen-

nenwasser gemacht wurde, welches in verschlossenen Gefäßen erkaltet war, weniger Sauerstoff entwickelten, als in einer solchen Auflösung, deren Wasser an freier Luft abgekühlt war. Hieraus und aus dem Nichtverschwinden der sauren Reaction müssen wir annehmen, daß das abgekochte Wasser während des Erkaltens und während des Versuchs selbst atmosphärische Kohlensäure absorbirte, aus welcher der Sauerstoff entwickelt wurde.

XX. Ueber *Peziza inquinans* Pers.;

von Dr. J. Goldmann.

Wenn auch die äußere Gestalt von *Peziza inquinans* in den mykologischen Werken hinreichend beschrieben und die Abbildungen vollständig genug sind, um diesen Pilz leicht erkennen und von ähnlichen Formen unterscheiden zu können, so ist doch auch seine innere Structur, der Inhalt und die Beschaffenheit der Sporenschläuche und der Sporen, so wie auch des Keimens derselben von Interesse, und es dürften diese Zeilen wohl geeignet seyn, zur Kenntniß von der Natur der *Pezizeen* Einiges beizutragen.

Bekanntlich hat *P. inquinans*, von Oken sehr bezeichnend »beschmutzender Leimpilz« genannt, in seinem ausgebildeten Zustande eine Kreiselform, in welche er, durch andere Gestalten hindurchgehend, allmählig gelangt. Er entsteht unter der Rinde von Buchen und Eichen ¹⁾, durchbricht dieselbe und erscheint dem freien Auge als eine 1 bis 3 Linien lange, schwarze oder schwarzbraune Spalte, oder als eine kleine Halbkugel, die von den durch Zer-

1) Hr. Nees v. Esenbeck sagt über sein Vorkommen: „er wohnt gesellig im Herbst auf stark modernden Eichstämmen“. Nicht allein auf geschlagenem Eichenholze, sondern auch auf Kloben von Buchenholze habe ich ihn im Herbst d. J. sehr reichlich gefunden; auf Eichenkloben gesellig, auf Buchenkloben hingegen meist vereinzelt.

reissen der Rinde gebildeten Zähnen umschlossen ist. Nachdem er sich aber einige Linien über die Rinde emporgehoben hat, zeigt er die Form einer Erbse oder eines kleinen Cylinders, und indem der obere Theil sich mehr ausbreitet, als der untere, nimmt er die Gestalt eines umgekehrten Kegels oder eines Kreisels an, und erlangt eine Höhe von etwa $1\frac{1}{4}$ ". Die somit scheibenförmige Endfläche (*Hymenium*) des Pilzes ist schwarz und abfärbend, die Seitenfläche gelblichbraun — besonders in der Nähe des *Hymeniums*, — ebenfalls abfärbend und mit Furchen versehen, die mit dem Rande der Scheibe parallel laufen und sich an der Basis verlieren. Der ganze Pilz ist weich, elastisch, und gekochtem, halb erstarrtem Leime oder Gummikügelchen vergleichbar, so dafs man die erbsgröfsen Kügelchen, isolirt von der Rinde, unter welcher sie entstanden, mehr für eine Kugel von Knallgummi, als für einen Pilz halten könnte. In trockner Luft erstarrt er zu einer harten, knorpeligen Masse, in feuchter hingegen wird er allmählig weicher und zerfliefst. Ein Schnitt durch eine oben genannte schwarze Spalte oder ein Kügelchen läfst unter dem Mikroskop, bei hinreichender Vergröfserung, sich nach allen Richtungen durchkreuzende Fäden erkennen, die an verschiedenen Stellen von Querlinien durchzogen sind. Zwischen jenen Fäden liegen kleine Körperchen, welche als schwarze Punkte erscheinen, bisweilen auch einzelne Sporen. Sie bilden die Grundsubstanz des Pilzes, welche am oberen Ende von dem schwarzen *Hymenium* begränzt und seitlich mit einem bräunlichen Staube bedeckt ist. Dieser Staub besteht aus kugel- oder eiförmigen, einzelnen oder verbundenen Sporen, und aus verbundenen Gliedern, wie sie eine keimende Spore hervorbringt, zwischen welchen oft — besonders wenn der Pilz einige Zeit im Trocknen gelegen hat — viele Octäederkrystalle zu erkennen sind. Das *Hymenium* oder die Schlauchschicht besteht aus einzelnen, keulenförmigen Schläuchen (*Sporangien*), die eigentlichen Behälter der Sporen, welche meist gerade, seltener gekrümmt sind, und in lange Fäden auslaufen. Zwischen

ihnen liegen Paraphysen, welche in Form und Stärke den Fäden der Grundsubstanz gleichen. Die geringere Zahl der Schläuche ist ohne Sporen, die meisten sind mit Sporen und Sporenringen — helle, von einem dunkeln Ringe umschlossene Stellen, die sich in den Sporen, wie in den Schläuchen befinden —, oder mit einer krümligen Masse und Sporenringen an ihrem keulenförmigen Ende angefüllt, während an dem verschmälerten Ende eine gelbliche bis gelblichbraune Substanz mit vielen schwarzen Punkten zu erkennen ist. Ein senkrechter Schnitt durch das *Hymenium* zeigt, daß die kolbenförmigen Enden der Sporenschläuche nach außen, in der Peripherie eines Kreises liegen, und daß die verschmälerten Enden gleichsam die Fortsetzung der Grundsubstanz bilden. Die Länge der Sporenschläuche beträgt 0",075 Par. p.p.

Tritt der Inhalt der Schläuche heraus, so bemerkt man an genannten schwarzen Punkten eine drehende Bewegung, wie sie die *Fovilla* der Pollenkörner, z. B. von *Oxalis tetraphylla*, zeigt, oder, um noch passender zu vergleichen, wie wir sie wahrnehmen, wenn wir Gummigutt mit Wasser anrühren und unter dem Mikroskope betrachten, und wie diese Bewegung überhaupt stattfindet, wenn sich ein fester Körper im fein zertheilten Zustande aus einer Flüssigkeit ausscheidet.

Die Sporen liegen in den Sporenschläuchen von einander getrennt, oder zu zwei und mehreren verbunden. Ihre Form ist ellipsoïdisch, eiförmig und an einer Seite in der Nähe der Spitze eingedrückt, oder an zwei entgegengesetzten Punkten verschmälert. Auch ihre Richtung in dem Schlauche ist verschieden: ihre Längensaxen laufen theils parallel, theils fallen sie in eine gerade Linie, theils durchschneiden sie sich in den Verlängerungen. Der Inhalt der Sporen ist hellgelb, bräunlich bis schwarz, so daß die darin liegenden Sporenringe mehr oder weniger deutlich zu sehen sind. Wenn die Sporen ihre Ausbildung erreicht haben, so sprengen sie den Schlauch der Länge nach in zwei Theile, welche sich wie eine Uhrfeder spiralförmig zusammenrollen

und allmählig in kleinere Theile zerfallen. Bisweilen jedoch erzeugen die Sporen am kolbenförmigen Ende des Schlauches durch ihren Druck nur eine Spalte, durch welche sie hinaus treten, so daß der Schlauch an den übrigen Theilen unversehrt bleibt. Wird eine Spore auf einer Glasplatte einige Tage einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, so nimmt sie an Volumen zu; die äußere Sporenhaut platzt entweder an einer oder an mehreren Stellen auf, und die innere tritt als ein sich nach oben erweiternder Schlauch hervor. In dem jungen Schlauche gewahrt man zunächst einen krümligen Inhalt von einer mehr oder weniger gelben Farbe; etwas später scheiden sich kleine schwarze Molecüle aus, welche, wenn sie durch Zerstörung des Sporenschlauchs aus demselben heraustreten, oben genannte Bewegung zeigen. Diese Molecüle sah ich oft sehr deutlich sich aus dem übrigen Inhalte ausscheiden, und sich zu schwarzen Ringen (Sporenringen) zusammengruppiren. Wiederum etwas später sieht man den übrigen Inhalt des Schlauches zwischen je zwei Sporenringen sich von der Schlauchwand trennen und Ellipsengestalt annehmen. Er bildet dann den Inhalt der Spore, welche somit kurz nach ihrem Entstehen mit einer hellgelben Substanz mit schwarzen Molecülen und deutlich zu erkennenden Sporenringen angefüllt sind. Nicht selten sah ich eine Spore an der Stelle aufgeplatzt, wo der Sporenring lag, und bemerkte, daß solcher in mehrere kleine schwarze Pünktchen zerfiel, welche deutlich kreisende Bewegung zeigten. Die schwarzen Molecüle des Sporenschlauches bilden jedoch nicht immer geschlossene Ringe; in vielen Sporen sah ich durchbrochene Sporenringe, und wiederum in anderen, statt eines Ringes, einen schwarzen Streifen oder ein schwarzes Körperchen. Vergleichen wir die genannten Molecüle nach ihrer Größe und Bewegung mit denen, welche sich erzeugen, wenn man Gummigutt mit Wasser anführt, so möchte sich kaum ein Unterschied herausstellen, und diese Eigenthümlichkeit in Verbindung mit ihrem unten bezeichneten chemischen Verhalten läßt auf eine harzartige Natur schließen.

Nicht jede Spore bildet beim Keimen einen Sporenschlauch; an der größeren Zahl derjenigen, welche ich auf Glasplatten keimen liefs, sah ich Fäden hervorbrechen, welche denen der Grundsubstanz völlig gleichen. Die Spore treibt dann in der Regel entweder an zwei Enden 2 bis 3 kurze Glieder, von welchen das letztere in einer langen und schmalen Röhre, die mit Querlinien durchschitten ist, ausläuft, oder es tritt unmittelbar aus der Spore selbst eine solche Röhre hervor.

Nach Hrn. Ehrenberg (Treviranus, Physiologie der Gew., Bd. 2, S. 620) wird die äufere Sporenhaut beim Keimen von der inneren nicht durchbohrt, sondern das Ganze dehnt sich aus und die Keime nehmen die verschiedensten Richtungen. Es läfst sich leicht beobachten, dafs eine Erweiterung der Spore nach allen Dimensionen stattfindet, und in Folge dieser platzt die äufere Sporenhaut auf, so dafs die innere in Form eines kleinen Schlauches heraustreten kann, und nachdem sich in diesem hervorgetretenen Schlauche eine zweite Haut erzeugt hat, findet abermals eine Erweiterung statt, die äufere Haut jenes Schlauches platzt auf und die innere tritt wieder hervor, und bildet ein zweites Glied u. s. w., so dafs eine Reihe von Gliedern entsteht, welche in ihrem Zusammenhange eine mehr oder weniger weite, von Querwänden durchzogene Röhre darstellen.

Um die Natur des Inhalts der Sporenschläuche etc. zu ermitteln, behandelte ich die verschiedenen Theile des Pilzes mit destillirtem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eine Abkochung des Pilzes mit destillirtem Wasser zeigte eine gelbe Farbe und reagirte schwach sauer. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wurde aus der Wasserlösung ein flockiger Niederschlag erzeugt. Wurde das Innere des Pilzes allein mit destillirtem Wasser gekocht, so war das Wasser schwach gelb gefärbt, röthete ebenfalls das Lackmuspapier und hatte viel Schleim aufgelöst; wurden hingegen die Sporenschläuche und der gelbe, an der Seite des

Pilzes befindliche Staub gekocht, so war das Wasser stark gelb gefärbt, und reagirte, wie in den beiden ersten Fällen, sauer. Unter dem Mikroskope zeigten sich dann die gekochten Theile zwar heller, hatten aber noch keineswegs ihren gelben und bräunlichen Inhalt ganz verloren. Die oben erwähnten Octaëderkrystalle hatten sich aufgelöst; die schwarzen Molecüle in den Schläuchen, so wie die Sporenringe, waren deutlicher hervorgetreten, im Uebrigen aber unverändert geblieben. Wurde nach der Wasserlösung der Rückstand mit Alkohol oder Schwefeläther behandelt und die Auflösung abgedampft, so stellte der Rückstand eine gelbbraune bis dunkelbraune Masse dar. Wenn aber ein Pilz, ohne die Behandlung mit Wasser vorangehen zu lassen, einige Zeit mit Alkohol von 90 Proc. digerirt wurde, so erschien die Lösung stark rothbraun gefärbt, und röthete schwach das Lackmuspapier, Schläuche und Sporen waren fast ganz durchsichtig geworden, und die schwarzen Molecüle in den Schläuchen, so wie die Sporenringe, waren gänzlich verschwunden. Die filtrirte und abgedampfte Alkohollösung liefs unter dem Mikroskope deutlich zwei verschiedene Substanzen erkennen: eine hellgelbe und eine dunkelbraune, von welchen die erstere sich in Wasser auflöste. Aus einer Wasserlösung, wenn sie durch die Wärme der Atmosphäre abgedampft war, schieden sich säulenförmige Krystalle aus, welche, stark erhitzt, eine schwarze Masse bildeten.

Concentrirte Schwefelsäure löste den Rückstand einer abgedampften Alkohol- oder Aetherlösung mit rother Farbe auf; auch der Sporenhalt wurde von dieser Säure geröthet. Die Sporenhäute widerstanden längere Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure, während die Schläuche augenblicklich aufgelöst wurden. Eben so wurden die Schläuche von Salpetersäure sogleich zerstört, und der Sporenhalt wurde, mit Anwendung von Wärme, gleichmäfsig gelbbraun gefärbt, und die Sporenringe traten sehr deutlich hervor.

Terpentinöl löste, nachdem es einige Zeit mit den Spo-

renschläuchen digerirt worden, den Inhalt derselben, so wie auch den der Sporen auf.

Hiernach glauben wir in *P. inquinans* qualitativ nachgewiesen zu haben: einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Farbstoff, ein in Alkohol, Aether und Terpenöl lösliches Harz, welches die schwarzen Moleküle der Schläuche und die Sporenringe bildet, vegetabilischen Schleim und Gallussäure. Es ist anzunehmen, daß sich die Gallussäure aus der in die Pilzsubstanz eingegangenen Gerbsäure der Eichen- und Buchenrinde während der Vegetation des Pilzes erzeugt. Die künstlich dargestellte Gallussäure krystallisirt in quadratischen Säulen, und die oben erwähnten Octaëderkrystalle sind hiernach, mit Rücksicht auf ihr chemisches Verhalten, als in ihrer Grundform auskrystallisirte Gallussäure zu betrachten.

XXI. *Elektrolytische Bilder; von P. Riefs.*

Im Verfolge einer, jetzt abgeschlossenen, längeren Untersuchung über die elektrischen Figuren und Bilder habe ich Abbildungen von Stempeln durch Elektrizität auf Papier erhalten, die, außerdem daß sie theoretisch von Interesse sind, sich durch Sauberkeit und leichte Darstellbarkeit empfehlen. Ich will daher ihre Darstellung als ein artiges Experiment hier vorweg mittheilen. Ein wenig geleimtes Kartenpapier wird auf einer Seite mit Jodkaliumlösung befeuchtet, sorgsam auf Fließpapier getrocknet und auf eine ebene zur Erde abgeleitete Metallplatte gelegt. Das Papier muß noch so feucht seyn, daß es die Elektrizität gut leitet; man bedeckt es daher (wie Karsten zur Darstellung der Hauchbilder auf Metall thut) mit einem dünnen Glimmerblatte (von 0,02 bis 0,05 Linie Dicke) und stellt auf dieses den abzubildenden Stempel. Daß die Oberfläche des Glimmers gleichförmig sey und die Elektrizität nicht leite, ist Hauptbedingung zur Gewinnung eines Bildes. Zwei

kleine Metallkugeln werden $\frac{1}{4}$ Linie von einander entfernt aufgestellt, von welchen die eine zur Erde abgeleitet, die andere isolirt und mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine verbunden ist. Von der isolirten Kugel geht ein feiner Silberfaden aus, an dem ein Gewicht (2 Unzen) befestigt ist, das auf den abzubildenden Stempel gestellt wird. Ich bediente mich einer zweifüßigen Elektrisirscheibe mit Einem Reibzeuge, und fand 40 bis 80 Umdrehungen, je nach der Gröfse des Stempels und der Dicke des Glimmerblatts genügend, ein vollständiges scharfes Bild herzustellen. Die erhabenen Theile des Stempels stellen sich durch die Jodfärbung auf dem Papiere dar, aber die Schärfe der Umrisse verliert sich nach einigen Minuten, indem sich das Jod weiter verbreitet. Um dies zu verhüten, überzieht man die Bilder mit einer dickflüssigen Lösung von Gummi arabicum, und conservirt sie so eine lange Zeit, obgleich nie in der Schärfe, die sie gleich nach dem Versuche hatten. Ich habe nur Flächen des Modells scharf abgebildet gesehen, welche unmittelbar an dem Glimmer anlagen; von einer Münze wurde daher die Schriftseite vollständig, die Kopfseite nur unvollständig wiedergegeben.

Wünscht man das Bild einer Schrift umzudrucken, so stellt man es auf stark geleimtem Papiere dar und preßt es sogleich gegen ein schwach geleimtes Papier, das mit Gummilösung befeuchtet und mäfsig getrocknet worden ist. Die Bilder kommen zwar wesentlich auf dieselbe Weise zum Vorschein, welche Elektrizitätsart auch man anwenden mag, sie gelingen aber mit negativer Elektrizität schwerer und unvollkommener als mit positiver, und sind dann häufig durch Jodflecke entstellt. Den Grund hiervon, wie überhaupt die Beziehung dieser Art von Bildern zu den übrigen elektrischen Bildern habe ich in der angedeuteten Abhandlung näher angegeben.

XXII. Ueber die Dichtigkeit des Phosphorchlorid-dampfs.

(Compt. rend., V. XXI, p. 625.)

Nach Mitscherlich ist die Dichte des Phosphorchlorid-dampfs, bei 185° C. bestimmt, gleich 4,85, was darauf hinauskommt, daß 1 Vol. Phosphordampf und 10 Vol. Chlor zu 6 Vol. verdichtet sind, oder 6 Vol. der Verbindung einem Atome entsprechen ¹⁾. Dieß ungewöhnliche Verhältniß und die bereits an mehreren Dämpfen beobachtete Thatsache, daß die Dichtigkeit derselben (in Bezug auf Luft von gleicher Temperatur) verschieden ist nach der bei der Bestimmung stattgefundenen Temperatur ²⁾, haben Hrn. Cahours veranlaßt den Dampf des Phosphorchlorids in dieser Beziehung einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, und dabei hat sich denn auch in dessen Dichte eine ganz ähnliche Verschiedenheit herausgestellt.

Zehn Versuche, nach der Dumas'schen Methode bei verschiedenen Temperaturen angestellt, ergaben folgende Resultate:

Temperatur.	Dichte.	Temperatur.	Dichte.
190° C.	4,99	274° C.	3,84
200	4,85	288	3,67
208	4,73	289	3,69
230	4,30	300	3,654
250	3,99	327	3,656

Nur von sechs dieser Versuche (vom 1^{te}, 2^{te}, 5^{te}, 7^{te}, 9^{te} und 10^{te}) hat Hr. Cahours die Details mitgetheilt, die, wenn t die Temperatur der Luft, T die Temperatur des Dampfs, P den Gewichtsüberschuß des Ballons, C die Capacität des Ballons, B den Barometerstand und L den Luft-rückstand bezeichnen, folgende sind:

1) Annalen, Bd. 29, S. 221.

2) Annalen, Bd. 63, S. 593; und Bd. 65, S. 420 und 424.

	I.	II.	V.	VII.	IX.	X.
<i>t</i>	22°	21°	21°	18°	22°	18°
<i>T</i>	190°	200°	250°	288°	300°	327°
<i>P</i>	0 ^{grm} ,837	0 ^{grm} ,827	0 ^{grm} ,544	0 ^{grm} ,439	0 ^{grm} ,404	0 ^{grm} ,234
<i>C</i>	316 C. C.	335 C. C.	358 C. C.	384 C. C.	364 C. C.	238 C. C.
<i>B</i>	0 ^m ,758	0 ^m ,762	0 ^m ,751	0 ^m ,763	0 ^m ,765	0 ^m ,764
<i>L</i>	0	1 C. C.	0	0	0	1.5 C. C.

Aus diesen Resultaten sieht man, sagt Hr. C., dafs das Phosphorchlorid, wie viele andere Verbindungen, hinsichtlich der Dichtigkeit seines Dampfes eine Curve liefert, deren Ordinaten (Dichtigkeiten) mit Zunahme der Abscissen (Temperaturen) abnehmen, bis zu einer gewissen Gränze, von welcher ab sie constant werden. Diese Gränze giebt:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Phosphordampf} & 4,420 & \\
 10 \text{ Vol. Chlor} & 24,420 & \\
 \hline
 & 28,840 = 28 \times 3,61. &
 \end{array}$$

Darnach hält Hr. C. es für wahrscheinlich, dafs das Phosphorchlorid die Zusammensetzung habe:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Phosphorchlortirdampf} & 4,80 & \\
 1 \text{ Vol. Chlor} & 2,44 & \\
 \hline
 & 7,24 = 2 \times 3,62. &
 \end{array}$$

Zusatz des Herausgebers. So interessant diese und die ähnlichen früher gefundenen Resultate im Allgemeinen sind, so verdient doch nicht übersehen zu werden, dafs sie, ihren numerischen Werthen nach, nicht ganz richtig seyn können, da die Berechnung der Versuche sich nicht anders bewerkstelligen läfst, als in der hier gewifs unrichtigen Voraussetzung, dafs die Dämpfe eine gleichförmige und gleiche Ausdehnbarkeit wie die Luft besitzen. Es wäre daher sehr zu wünschen, dafs die Dämpfe, welche die in Rede stehende Anomalie zeigen, auf die Quelle derselben, ihre Ausdehnbarkeit, direct untersucht würden.

XXIII. Ueber die Bestimmung der Dispersion in durchsichtigen Substanzen, die man nur in sehr kleinen Stücken als Prismen haben kann;

von Hrn. Babinet.

(*Compt. rend.*, T. XXI, p. 513.)

Bekanntlich kann man, wie es vorzüglich Wollaston mit seinem Goniometer gethan hat, mittelst der Reflexion des Lichts die Winkel an einem sehr kleinen Prisma messen. Eben so hat es keine Schwierigkeit die Refraction bei einem solchen mittelst der von ihm erzeugten Ablenkung zu messen, wenn man es, wie klein es auch sey, dicht vor das Auge bringt. Die gegenwärtige Notiz bezweckt ein Mittel kennen zu lehren, welches ich anwende, um an sehr kleinen Stücken von geschnittenen Steinen, Mineralien oder chemischen Producten, die man sich selbst unter irgend einem Winkel schleift oder sich eigends schleifen läßt, die Dispersion zu ermitteln.

In einer dunklen Kammer erzeugt man mittelst eines gewöhnlichen Prismas ein Sonnenspectrum von beliebigen Dimensionen, und fängt es mit einem Schirme auf. Dann hält man das kleine Prisma, dessen Dispersion man ermitteln will, dicht vor das Auge und betrachtet das Spectrum, wobei man es so stellt, daß seine Dispersion der des ersten Prismas entgegenwirkt, und das auf den Schirm geworfene Spectrum zu achromatisiren trachtet. Durch Nähern und Entfernen des kleinen Prismas, bei der Lage des Minimums der von ihm erzeugten Ablenkung, gelangt man dahin, das gröfsere Spectrum für das Auge farblos zu machen. Wenn der Winkel dieser Prismen hinreichend klein ist, so hat man das Maafs der Dispersion des kleinen Prismas, verglichen mit der Dispersion des ersteren Prismas, in dem umgekehrten Verhältniß ihrer Abstände vom Schirm; sonst mufs man die Rechnung anwenden.

Dieses Verfahren ist übrigens einer sehr großen Genauigkeit fähig, und zeigt bis zu welchem Punkt der Achromatismus zwischen zwei Substanzen von verschiedener Dispersion möglich ist. Will man mit sehr kleinen Winkeln operiren, so kann man die Dispersion vergrößern, durch das Mittel, welches Hr. Arago bei der Dispersion der Atmosphäre angewandt hat. Dasselbe besteht darin, daß man die Dispersion mittelst eines achromatischen Fernrohrs vergrößert, und sie darauf auf Seite des Oculars compensirt, mit einem Prisma von bedeutendem Winkel und einer Substanz, die, wie das Wasser bekannt, oder wie das gewöhnliche Kron- oder Flintglas, speciell studirt worden ist.

Operirt man in einem Hörsaal und will das Resultat der Wirkung zweier Prismen auf einen Schirm werfen, so fängt man das vom ersten Prisma gebildete Spectrum mit dem umgekehrt gehaltenen zweiten Prisma auf (was dazu hinlängliche Dimensionen haben muß), und bringt das letztere, in Bezug sowohl auf den Schirm als auf das erste Prisma, näher oder ferner, bis das auf den Schirm durchgelassene Bild möglichst farblos ist. Bei gleichem Winkel und bei kleinen Winkeln der Prismen verhalten sich die Dispersionen umgekehrt wie der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Prisma zu dem zwischen dem letzteren und dem Schirm. Fängt man alle Streifen auf bis auf zwei, und wählt die Lage des zweiten Prisma, wo diese Streifen einander decken, so sieht man, daß diese Lage nicht für jegliche zwei Streifen gleich ist, wenigstens wenn die beiden Prismen nicht von gleicher Substanz sind.

Versuche derselben Art erlauben die Farben mit einer Feinheit im Auge zu vermengen, wie es kein anderer Process thut. Gerade beim Studium dieser Gemenge wurde ich auf die vorliegende Beobachtungsweise der Dispersion geführt. Ich will nur an das längst von mir veröffentlichte Resultat erinnern, daß das Licht des gesalzenen Alkohols, welches, zufolge seiner Brechung, gelb seyn würde, bei Mischung mit dem Blau eines gewöhnlichen Kerzenlichts oder dem des Tageslichts, *nicht Grün bildet*; denn

die Farbe eines Strahls ist unabhängig von seiner Brechung, wie überdies aus den Erscheinungen der Absorption, welche verschiedene Theile des Prismas erleiden, zur Genüge hervorgeht.

XXIV. *Erdbeben in Salzburg;*

von W. Haidinger.

Nach einer von dem k. k. Hofrath, Hrn. M. Layer, gütigst mitgetheilten Nachricht, die ihm von dem k. k. Bergamte zu Bockstein im Gasteiner Thale zugekommen war, wurden daselbst am 10. Junius d. J. (1845) mehrere Erdstöße verspürt.

Ein sehr rasch eintretendes regnerisches Frühlingswetter hatte die Höhen in auffallend kurzer Zeit von Schnee freigemacht, doch waren keine besonderen Vorzeichen eines Erdbebens wahrgenommen worden, als an jenem Tage, 2 bis 3 Minuten nach 11½ Uhr Vormittags, in Bockstein ein rüttelnder sehr heftiger Erdstoß erfolgte, welcher etwa zwei Secunden lang dauerte, und unmittelbar von einem ungleich schwächeren und kürzeren Stoße begleitet war. Die Richtung des Stoßes war von NW. nach SO. Barometer 25" 1",5 Wiener Maafs. Thermometer im Schatten +16° R.

Der Berichterstatter, k. k. Bergverwalter Sigmund Werkstatter, beschreibt die Wirkung des Stoßes, als ob er, von unten nach oben wirkend, das Amtshaus, in dem er, sich eben befand, bersten machen sollte. Im Freien erfolgte scheinbar ein heftiges Schwanken des Bodens.

Während der Zeit war der Bergwesens-Candidat, K. Reifsacher, am Rathhausberge gerade mit der Begehung des Horizontes am Hieronymus-Erbstolln, auf dem widersinnigen tauben Gange, der sogenannten *Fäule*, beschäftigt. Hier konnte keine Bewegung wahrgenommen werden.

Auf dem Hauptgang, und zwar in einem höheren Horizonte, am Ort des Elisabeth-Stollns (Mappe 106) erfolgte

der Stofs, ähnlich wie in einem gemauerten Hause. Er war von einem Gekrache begleitet, als wäre in einer alten Zeche ein Kasten eingegangen.

Auf einem noch höher gelegenen Erzbaue (Mappe No. 66 $\frac{1}{2}$) war die Erschütterung so heftig, daß die Häuer von ihren vor der Brust der Firstenstraßen zwischen Hangend und Liegend eingetriebenen Spitzpfählen geworfen zu werden fürchteten, wobei sie ein heftiges Gepolter, wie von dem Einsturze naher Verhaukasten, wahrnahmen.

Am Rathhausberge wiederholten sich die Stöße drei Mal; die Taggebäude wurden heftig gerüttelt, an mehreren gemauerten fiel der Mörtelanwurf ab.

In Siglitz waren die Erdstöße noch heftiger fühlbar, und von einem plötzlichen Knalle, wie von einem Sprengschusse, begleitet.

Die Grubenwasser flossen nach dem ersten heftigen Stofse 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang roth, trübe und dick zu Tage, auch wiederholten sich die Stöße dort fünf Mal, und zwar der erste den 10. Junius nach 11 $\frac{1}{2}$ Uhr Vormittags, der zweite um 12 Uhr, der dritte um 2 Uhr Nachmittags (dies der letzte am Rathhausberg) noch bedeutend stark; schwächer der vierte um 3 Uhr; der fünfte wurde in Siglitz am 11. Junius um 7 $\frac{1}{2}$ Uhr früh wahrgenommen.

Zu Hofgastein, bereits im Gebiete der Formation des kalkhaltigen Glimmerschiefers, bemerkte man nur den ersten Stofs, und selbst diesen fühlten nur wenige Personen. Beide Stöße zugleich waren in Wildbad Gastein beobachtet worden, aber ohne alle Einwirkung auf die Therme. Hr. Werkstatter macht darauf aufmerksam, daß die warmen Quellen auf widersinnigen Gangklüften zu entspringen scheinen, analog der Lage der Fäule, auf der ebenfalls keine Bewegung stattfand.

Der Mittelpunkt der Bewegung ist daher im Nordwesten zu suchen. Die Richtung derselben von NW. gegen SO. stimmt ziemlich mit dem Streichen der rechtsinnigen Gänge überein, und vorzüglich war es die Gneifsformation der Centalkette der Alpen, welche die Vibration fortpflanzte.

Vielleicht liegen mehr locale Verhältnisse der Erscheinung zum Grunde, doch verdient sie aufgezeichnet zu werden, als eine jener mehr oder weniger heftigen Ausgleichungen von Spannung in den Gebirgsschichten, deren Endresultat die jedesmalige Form unseres Erdkörpers ist, und von welchen diese schon nach der schnellen Abnahme in der Intensität zu urtheilen, eine der in einem geringeren Umfang eingeschlossenen zu seyn scheint.

XXV. Ueber das Ozon.

(Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Marchand.)

Halle, d. 5. Oct. 1845.

— Einer der merkwürdigsten Versuche über die Natur des sogenannten Ozons ist ohne Zweifel der von De la Rive in den *Comptes rendus* beschriebene, in welchem ein reiner, durch Reibungselektricität elektrisirter Sauerstoffstrom sofort die Eigenschaften des Ozons im höchsten Maasse erlangt. Der Versuch, den ich mit Hrn. Dr. Hankel und später im Leipziger Laboratorium in Gegenwart des Hrn. v. Berzelius und Erdmann wiederholt habe, ist ganz einfach der, dafs durch ein Glasrohr, in welches zwei Platindrähte einander gegenüber eingeschmolzen sind, ein reiner Sauerstoffstrom geleitet wird, während zwischen den Platindrähten elektrische Funken überspringen. Der Sauerstoff wurde aus reinem chlorsauren Kali bereitet, aus der Retorte durch ein langes Rohr mit Kalistücken gefüllt geleitet, und sogleich in das Glasrohr geführt. Er konnte weder Chlor noch Wasser enthalten, der Stickstoff mußte durch den lange währenden Sauerstoffstrom verdrängt seyn, ehe der erste Funken übersprang. So wie dies geschah, war der Sauerstoff mit den Eigenschaften des Ozons beladen. Der intensive Geruch, die Zerlegung des Jodkaliums, die Absorption durch feines Silber, welches dadurch dun-

kel gefärbt wurde, trat sogleich ein. Aller Sauerstoff wurde nicht vom Silber absorbirt, weil die Stärke der Funken nicht hinreichte, allen Sauerstoff zu ozonisiren, jedoch ging der Ueberschufs geruchlos durch das Silber hindurch¹⁾.

XXVI. Notizen.

1) *Nachträgliches über den Ausbruch des Hekla.* — Das Schiff, auf welches die Asche fiel (vergl. Ann., Bd. 66, S. 458), war die Schaluppe *Helena*. Am 21. Sept. Abends sah man eine dicke Nebelwolke sich dem Schiffe nähern, und Schiff und Segel bedeckten sich mit Asche. Das Schiff befand sich zu der Zeit unter 61° N. Br. und 7° 58' W. Länge von Greenwich. Diefs giebt eine Entfernung von etwa 115 Meilen (Seemeilen? P.) vom Hekla, so dafs die Aschenwolke gegen 10 Meilen in einer Stunde zurückgelegt hat. Das Schiffsjournal giebt starken Wind aus NW. zu W. an (also keinen Sturm). Im Anfang October dauerte der Aschenausbruch noch immer fort. (Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Forchhammer vom 16. Nov. 1845.)

2) *Artesischer Brunnen zu Mondorf.* — Dieser unter Leitung des Hrn. Kind erbohrte Brunnen hatte am 11. Sept. 1845 eine Tiefe von 671,2 Meter (2066,2 Par. Fufs). Zwei hinabgelassene Ausflufsthermometer ergaben die Temperatur am Boden desselben zu 34° C., während ein 5 Met. tiefer Brunnen in der Nähe 11°,5 C, zeigte. (*Compt. rend. T. XXI, p. 887.*)

1) Vergl. S. 78 dieses Hefts.